N° d'ordre : 659

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

François TAILLY

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du comportement physico-chimique de certains halogénures de type allylique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Novembre 1960

devant la Commission d'Examen

MM. WIEMANN *Président*

KIRRMANN, SOUCHAY *Examinateurs*

N° d'ordre : 659

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

François TAILLY

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du comportement physico-chimique de certains halogénures de type allylique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Novembre 1960

devant la Commission d'Examen

MM. WIEMANN *Président*

KIRRMANN, SOUCHAY } *Examinateurs*

G. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549219_0011

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : J. PÉRÈS

G. JULIA	T. Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T. Théories physiques.
PRENANT	T. Anatomie et histologie comparées.
PÉRÈS	T. Mécanique des fluides et applications.
BARRABÉ	T. Géologie struct. et Géologie appliquée.
BOURCART	T. Géogr. physique et Géol. dynamique.
PLANTEFOL	T. Botanique.
GRASSÉ	T. Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T. Chimie organique.
BOULIGAND	T. Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T. Chimie appliquée.
WYART	T. Minéralogie.
TEISSIER	T. Zoologie.
MANGENOT	T. Biologie végétale.
P. AUGER	T. Physique quantique et relativité.
MONNIER	T. Physiologie générale.
PIVETEAU	T. Paléontologie.
ROCARD	T. Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T. Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T. Chimie Générale.
FAVARD	T. Géométrie supérieure.
COULOMB	T. Physique du Globe.
M[lle] COUSIN	T. Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRETIEN	T. Chimie minérale.
P. DRACH	T. Zoologie.
KASTLER	T. Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T. Génétique.
WURMSER	T. Biologie physico-chimiq.
RIVIERE	T. Géologie (S. P. C. N.), Orsay.
GAUTHERET	T. Biol. Végétale (P.C.B.).
LUCAS	T. Recherches Physiques.
A. THOMAS	T. Biol. cellulaire.
ARNULF	T. Optique appliquée.
M. MORAND	T. Enseignem. de Physique.
SOLEILLET	T. Physique (P.C.B.).
FORTIER	T. Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T. Astronomie.
PETIT	T. Biologie maritime.
QUENEY	T. Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T. Embryologie.
EICHHORN	T. Biol. végétale (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T. Biol. végétale (S.P.C.N.).
M[lle] CAUCHOIS	T. Chimie Physique.
THELLIER	T. Physique du Globe.
L'HERITIER	T. Génétique.
GRIVET	T. Radioélectricité.
PONCIN	T. Mécanique générale.
DUBREIL	T. Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T. Chimie organique.
CAGNIARD	T. Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T. Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T. Micropaléontologie.
JUNG	T. Pétrographie.
TRILLAT	T. Microscopie et diffract. électronique.
WIEMANN	T. Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T. Spectroscopie et physique céleste.
VASSY	T. Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T. Théories physiques.
PRUVOST	T. Géologie.
AMIEL	T. Chimie générale.
HOCART	T. Minéralogie.
J.-P. MATHIEU	T. Physique (Orsay).

COUTEAUX	T. Biol. animale (P.C.B.).
MAY	T. Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T. Théor. des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T. Biol. végétale marine.
GUINIER	T. Physique des Solides.
JOST	T. Physiologie comparée.
FORTET	T. Calcul des prob. et physique mathématique.
SCHWARTZ	T. Calc. diff. et Intégr.
CHOUARD	T. Physiologie végétale.
MALAVARD	T. Aviation.
BRELOT	T. Calcul différentiel.
NORMANT	T. Synthèse organique.
BENARD	T. Chimie minérale.
BUVAT	T. Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T. Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T. Psychophysiologie.
ULRICH	T. Physiologie végétale.
MARECHAL	T. Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T. Théories chimiques.
CHADEFAUD	T. Botanique.
M^lle LE BRETON	T. Physiol. générale.
SALEM	T. Mathématiques générales.
LELONG	T. Mathématiques générales.
DEVILLERS	T. Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T. Topologie algébrique.
FRANÇON	T. Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T. Géogr. physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T. Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T. Techniques mathém. de la Physique.
ROCH E.	T. Géologie.
SCHATZMANN	T. Astrophysique.
TERMIER	T. Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T. Mathématiques générales.
LENNUIER	T. Physique (M.G.P.).
RIZET	Génétique.
ROUTHIER	T. Géologie appliquée.
M^me TONNELAT	T. Relativité.
DIXMIER	T. Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T. Chimie générale.
AIGRAIN	T. Electrotechn. générale.
BRUSSET	Chimie minérale.
M. LEVY	T. Physique théorique des hautes énergies.
M^me CHAIX	Chimie biologique.
M^me HUREL-PY	Biol. vég. (P.C.B.).
PIAUX	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T. Mécanique expérim. des Fluides.
LEDERER	T. Chimie biologique.
M^me DUBREIL	T. Mathématiques.
M^me LELONG	T. Mathém. (E.N.S.).
BELLAIR	T. Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T. Physique (Orsay).
DUBOIS J.-E.	T. Chimie organique.
LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL André	T. Chimie (S.P.C.N.).
OLMER	T. Energétique générale.
ROUAULT	T. Physique générale.
GAUTHIER	T. Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T. Chimie Physique.
BROSSEL	T. Physique atomique.
BUSER	Physiologie comparée.
CAMUS	Physiol. Vég. (3^e Cycle).
CASTAING	Physique générale.
CURIEN	Minéralogie et cristallographie.
MOYSE	T. Physiol. Vég. (Orsay).
PANNETIER	Chimie (S.P.C.N.).
POSSOMPES	T. Zoologie.
PULLMANN	Chimie théorique.
TEILLAC	Physique nucléaire et radioactivité.
TONNELAT	Biol. physico-chimique.
VILLE	T. Econométrie.
WILLEMART	Chimie (P.C.B.).
DODÉ	T. Chimie (S.P.C.N.), Orsay.
FREYMANN	T. Physique générale.
GUINOCHET	T. Biol. Vég. (Orsay).
ROLLET	T. Chimie (P.C.B.).
M^lle JOSIEN	T. Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY	T. Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T. Electronique.
CHAPELLE	T. Physique (M.P.C.) Orsay.
DELANGE	T. Mathématiques (Orsay).
DENY	T. Mathématiques (M.G.P.).
GERMAIN	T. Mécanique théorique des fluides.
LUCAS G.	T. Géologique.

ALLARD	Chimie Physique.
BERTHELOT	Physique Nucléaire et Radioactivité.
BRICARD	Météorologie et Physique de l'Atmosphère.
M^me^ ALBE-FESSARD	Psychophysiologie.
FRIEDEL	Physique des Solides
JULIA M.	Etude des molécules organiques complexes.
LENDER	Biol. Animale (S.P.C.N.), (Orsay).
MAGAT	Physico-chimie des Rayonnements.
M^lle^ QUINTIN	T. Electrochimie.
MONOD	T. Chimie du métabolisme.
BENOIT	T. Physiologie animale.
DE POSSEL	T. Analyse numérique.
CHARLOT	T. Chimie analytique.
HAISSINSKY	T. Radiochimie.
LEMEE	T. Physiologie B.M.P.V.
GUERIN	T. Chimie (M.P.C.).
CHATELET M.	Chimie (S.P.C.N.).
JEAN	Physique Nucléaire et Radioactivité.
MATTLER	Physique (S.P.C.N.).
MICHEL Louis	Physique théorique des hautes énergies.
RUMPF	Chimie (P.C.B.).
BERGERARD	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	Electronique.
BOUISSIERES	Chimie des Radioéléments
M^me^ COUTURE	Physique (P.C.B.).
ELLENBERGER	Géologie Structurale et Géologie appliquée.
FRANC	Biologie animale.
SCHNELL	Botanique tropicale.
STOLKOWSKI	Physiologie générale.
ACHER	Chimie Biolog. (Orsay).
BAUDOIN	Biol. animale (P.C.B.).
BEAUMONT	Biol. animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	Géophysique Ionosphère.
BOURREAU	Biol. Végétale (S.P.C.N.), (Orsay).
CURIE D.	Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA	Géologie.
FREON	Chimie (P.C.B.).
HELLER	Physiologie végétale.
TORTRAT	Calcul des Probabilités.
CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	Physique (M.P.C.).
DAUDEL	Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire.
M^lle^ FOURCROY.	Biol. Végétale (S.P.C.N.).

Secrétaire Général : R. POULLAIN

A MON MAITRE .....

Monsieur Albert KIRRMANN

Professeur à la Sorbonne

Directeur-Adjoint
de l'Ecole Normale Supérieure

HOMMAGE RESPECTUEUX de PROFONDE GRATITUDE

AVANT - PROPOS

Le travail qui fait l'objet de cette thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, sous la direction de Monsieur le Professeur KIRRMANN, Directeur-Adjoint de l'E.N.S.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma très vive gratitude à Monsieur KIRRMANN pour la bienveillance avec laquelle il m'a reçu dans son Laboratoire et pour les conseils incessants qu'il m'a prodigués durant l'élaboration de ce travail.

Je remercie Monsieur DULOU, Directeur de Recherches, Chef de Travaux à la Faculté, pour les renseignements d'ordre bibliographique qu'il a bien voulu me communiquer.

Je suis reconnaissant à Messieurs les Professeurs WIEMANN et SOUCHAY d'avoir accepté de faire partie de mon Jury de thèse.

Mes remerciements vont également à tous les chercheurs du Laboratoire de Monsieur KIRRMANN et en particulier à Monsieur GOEB qui m'a initié à la technique polarographique.

Je remercie aussi tous les membres du personnel technique du Laboratoire, dont la précieuse coopération ne m'a jamais fait défaut.

Que la Société d'Electrochimie d'Ugine trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide matérielle qu'elle m'a accordée. Je remercie tout particulièrement Messieurs LONG et de LACHEISSERIE pour l'attention avec laquelle ils ont suivi ce travail.

o

o o

INTRODUCTION

L'étude des halogénures allyliques a été une préoccupation constante de Monsieur KIRRMANN. Dans son Laboratoire ont été effectuées des Etudes Physicochimiques d'halogénures allyliques. La grande mobilité de l'halogène allylique se manifeste par la facilité à donner des réactions de double échange, ou à se prêter à la synthèse avec des organomagnésiens; elle se manifeste aussi par la facilité relative à se réduire en polarographie. Les Etudes effectuées dans le Laboratoire de Monsieur KIRRMANN ont porté sur la transposition allylique, la cinétique d'hydrolyse, la polarographie, et aussi des réactions de double échange avec les réactifs nucléophiles et des réactions avec les organomagnésiens; à partir de divers halogénures de type allylique (1 à 4).

C'est dans le cadre général de ces préoccupations que vient se placer le présent travail sur les dibromo et dichloro cyclopentènes obtenus par addition de l'halogène sur le cyclopentadiène.

Les dibromo cyclopentènes avaient été étudiés par THIELE (6) et d'autres auteurs. Les dichloro cyclopentènes sont nouveaux.

Nous exposerons notre travail de la façon suivante :

I - Première partie :
Présentation des produits que nous nous proposerons d'étudier

II - Deuxième partie :
Exposés des résultats polarographiques que nous avons observés avec ces composés.

III - Ensemble des réactions chimiques que nous avons effectuées avec les dibromocyclopentènes et dichlorocyclopentènes, qui comprendra l'étude de la cinétique de solvolyse; quelques réactions de substitution nucléophile; quelques essais de synthèse avec les organomagnésiens.

o
o o

PREMIERE PARTIE : PRELIMINAIRES

Chapitre I - Les Dibromocyclopentènes

1°) Données Bibliographiques

L'addition de brome à froid, au cyclopentadiène, a été effectuée pour la première fois par KRAEMER et SPILKER (5) puis reprise en 1900 par THIELE (6) qui a montré qu'on obtenait deux isomères : l'un fondant à 45°C auquel il a assigné la configuration trans 3,5 dibromocyclopentène, par coupure oxydante par le permanganate et l'acide chromique; à l'autre isomère il a assigné la configuration cis 3,5 dibromocyclopentène. Mais YOUNG, HALL et WINSTEIN (7) ont démontré en 1956 que le dérivé cis est celui qui fond à 45°C. Ils ont réalisé cette démonstration par coupure oxydante par le permanganate et par l'acide chromique et identification de l'acide dibromoglutarique obtenu. Le dibromocyclopentène liquide étant alors constitué en majeure partie de trans 3,5 dibromocyclopentène, souillé d'isomère cis que l'on n'arrive pas à faire cristalliser. Enfin YOUNG et ses collaborateurs ont montré qu'on peut provoquer l'isomérisation du cis 3,5 dibromocyclopentène en trans 3,4 dibromocyclopentène par distillation lente, sous 2 mm de Hg :

Le trans 3,4 dibromocyclopentène avait été obtenu par FARMER et SCOTT (8) en faisant la bromuration du cyclopentadiène dans l'hexane. Tous ces auteurs ont noté que le trans 3,4 dibromocyclopentène s'isomérise spontanément en cis 3,5 dibromocyclopentène.

On peut donc actuellement atteindre trois des isomères possibles correspondant à la formule $C_5H_6Br_2$.

2°) Préparations des dibromocyclopentènes

Dans toutes ces préparations nous avons suivi la technique indiquée par YOUNG, HALL et WINSTEIN (7), nous n'avons donc pas rencontré de difficulté majeure.

a) Cis 3,5 dibromocyclopentène

Sur du cyclopentadiène fraichement distillé mis en solution dans de l'éther de pétrole (40°-60°) on fait agir une solution de brome en maintenant la température du milieu réactionnel à -40°. Une coloration faiblement orangée, persistante, indique la fin de réaction d'une mole de brome pour une mole de cyclopentadiène.

Le cis 3,5 dibromocyclopentène se dépose sur les parois du récipient sous forme de cristaux blancs. Après deux recristallisations dans l'éther de pétrole on obtient le cis 3,5 dibromocyclopentène pur

PF = 45°C	Analyse	C = 27,05
PEb = 72-73°C 2/mm Hg		H = 2,83
		Br = 71,26

avec un rendement de 25 %

Théorie	C = 26,58
	H = 2,67
	Br = 70,75

b) Trans 3,5 dibromocyclopentène

Après cristallisation du cis 3,5 dibromocyclopentène, on chasse le solvant de la liqueur mère et on distille le résidu huileux. On obtient à la distillation une fraction bouillant entre 50-60°C sous 2 mm de Hg correspondant à la formule brute $C_5H_6Br_2$. Cette fraction refroidie à -80°C laisse déposer des cristaux qui essorés et séchés fondent à 45°C : c'est de l'isomère cis. Il n'est plus possible dès lors de cristalliser le dibromocyclopentène restant. Nous pensons qu'il s'agit là de trans 3,5 dibromocyclopentène qui peut être souillé de traces d'isomères cis, comme semble le montrer l'observation attentive du spectre infra-rouge.

Cette fraction a pour indice :

$$n_D^{19} = 1,5809$$

Analyse :	Théorie :
C% = 27,06 ; 27,11	C% = 26,58
H% = 2,85 ; 2,80	H% = 2,67
Br% = 70,28 ; -	Br% = 70,75

C) Trans 3,4 dibromocyclopentène

On l'obtient par isomérisation du cis 3,5 dibromocyclopentène par distillation. On dispose dans un ballon du cis 3,5 dibromocyclopentène avec quelques grammes de 1,3,5 trinitrobenzène et on distille doucement sur colonne à remplissage, sous 2 mm de Hg. On recueille la partie qui passe entre 50 et 58°C et on la recristallise dans l'éther de pétrole (30-40°). On obtient ainsi un produit fondant à 15°C, qui est le trans 3,4 DBC. Il faut que, durant la distillation, le ballon à distiller soit porté à 110-120° au moins, pour que le taux d'isomérisation soit intéressant ; le rendement de cette opération est toujours assez faible.

Les constantes du trans 3,4 dibromocyclopentène sont :

trouvés	$Eb_{1,5}$ mHg = 45-46°C PF = 15° n_D^{19} = 1,5769 d_{19} = 1,975	selon YOUNG	Eb_{2mm} = 52-58°C PF = 15°C n_D^{25} = 1,5737

RMcalc. = 37,915 RM th. = 38,163

Analyse :	Théorie :
C% 26,83	C% = 26,58
H% 2,62	H% = 2,67
Br% 70,70 ; 70,70	Br% = 70,75

3°) Etude spectroscopique des dibromocyclopentènes

Nous avons tracé les spectres infrarougesdes trois isomères et nous y avons noté quelques différences qui nous ont permis de suivre la purification des trans 3,5 et trans 3,4 dibromocyclopentènes.

Ainsi le spectre I.R. du cis 3,5 dibromocyclopentène présente une bande importante et aiguë à 895 cm^{-1} inexistante dans le spectre du trans 3,4 dibromocyclopentène cristallisé pur.

Cette bande à 895 cm^{-1} ne disparait jamais complètement du spectre I.R. de la fraction trans 3,5 dibromocyclopentène; mais elle diminue chaque fois que l'on sépare l'isomère cristallisé, tandis qu'une raie à 918 cm^{-1} apparait et croît.

L'isomère trans 3,4 dibromocyclopentène présente aussi une bande importante à 918 cm^{-1}.

La plupart des autres bandes coïncident bien pour tous les isomères, sauf la bande de la fréquence éthylénique qui sort bien avec le trans 3,4 dibromocyclopentène et n'apparait pas du tout avec le cis 3,5. Mais le 3,5 dibromocyclopentène présente une raie nette à 1590 cm^{-1} en Raman. Ceci s'explique par le fait que la molécule de 3,5 dibromocyclopentène admet un plan de symétrie.

Nous avons tracé les spectres ultra-violets pour les deux isomères cis et trans 3,5 dibromocyclopentène dans l'hexane, et nous avons trouvé les résultats suivants :

Cis 3,5 dibromocyclopentène : λ_{max} = 206 mμ ε = 10 700

Trans 3,5 dibromocyclopentène : λ_{max} = 206 mμ ε = 10 700

Chapitre II - Les Dichlorocyclopentènes

1°) Préparation

L'addition du chlore sur le cyclopentadiène est signaléepar KRAEMER et SPILKER (5). Ces auteurs notent que la réaction se fait en deux temps ; d'abord addition très rapide d'une mole de chlore pour une mole de cyclopentadiène, ensuite addition plus lente d'une deuxième mole de chlore, ce qui conduit au tétrachlorocyclopentane. La variation dans l'allure cinétique de l'addition indique que la première étape est la formation de composé dichloré, du même type que les dérivés dibromés que nous avons présentés ci-dessus. On peut attendre les isomères ci-dessous :

Par analogie avec les dibromures, on peut prévoir que les composés formés par addition en 1,4 dominent; de plus KRAEMER et SPILKER (5) ainsi que NOLLER et ADAMS (9) admettent que l'addition de HCl sur le cyclopentadiène se fait en 1,4.

En faisant l'addition du chlore sur le cyclopentadiène à froid, en solution diluée, nous pensions donc essentiellement former les isomères cis et trans du 3,5 dichlorocyclopentène.

Les dérivés dichlorés du cyclopentadiène n'ont pas l'avantage de cristalliser, comme le fait leur homologue dibromé, ce qui rend plus compliqué le problème de la séparation des isomères.

De plus la réaction d'addition d'une deuxième molécule de chlore sur le dichlorocyclopentène se fait beaucoup plus facilement que l'addition de brome sur le dibromocyclopentène.

Donc en additionnant une molécule de chlore à une molécule de cyclopentadiène, on doit obtenir du dichlorocyclopentène accompagné de tétrachlorocyclopentane et de cyclopentadiène restant.

On obtient le composé dont les constantes sont les suivantes :

Eb = 85°C-86°C/20 mm Hg

d_4^{19} = 1,248 RM = 32,79 calculé pour M = dichlorocyclopentène

n_D^{19} = 1,5075 RM_{th} = 32,37

et dont l'analyse correspond à la formule brute $C_5H_6Cl_2$

Analyse		Théorie	
C%	= 43,30	C%	= 43,83
H%	= 4,45	H%	= 4,41
Cl%	= 51,66	Cl%	= 51,75

Les rendements sont portés dans le tableau ci-dessous :

Solvant	Rendement en dichlorocyclopentène
CH_2Cl_2	25 %
CH_3Cl	48 %
éther de pétrole (1)	30 %
éther de pétrole (2)	45 %

Le spectre Infra-rouge de ce produit présentant à 1610 cm^{-1} une faible bande indiquant la présence de double liaison, nous pouvons conclure qu'il s'agit bien là de dichlorocyclopentène. On observe toujours une bande caractéristique à 850 cm^{-1}.

Nous avons tracé un spectre ultra-violet du dichlorocyclopentène : il y a une absorption intense à 202 mμ (ε = 10.000).

La chromatographie en phase gazeuse montre que cette fraction de dichlorocyclopentène ne contient qu'un seul des trois ou quatre isomères possibles.

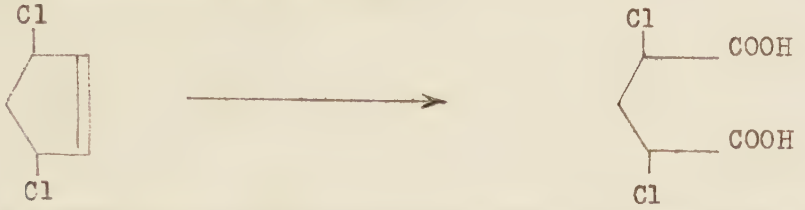
2°) Structure du dichlorocylopentène

a) Méthode d'investigation

Nous avons entrepris de démontrer la structure du dichlorocyclopentène

que nous possédions par coupure oxydante (33) conduisant à l'acide dichloroglutarique.

A partir du 3,5 dichlorocyclopentène, on peut obtenir l'acide $\alpha\gamma$ dichloroglutarique, méso ou racémique, selon que le dichlorocyclopentène de départ est de structure cis ou trans.



A partir du 3,4 dichlorocyclopentène, on peut obtenir l'acide $\alpha\beta$ dichloroglutarique.

Malheureusement ces acides ne sont pas connus. Tous nos efforts pour les obtenir purs et les faire cristalliser ont été vains. Nous avons essayé de purifier l'acide par distillation; mais alors on forme l'anhydride que nous avons obtenu pur :

Analyse	Théorie pour l'anhydride dichloroglutarique
C% = 32,60 ; 32,72	C% = 32,83
H% = 3,12 ; 3,07	H% = 2,24
O% = 26,07 ; -	O% = 26,35
Cl% = 38,19 ; -	Cl% = 38,77

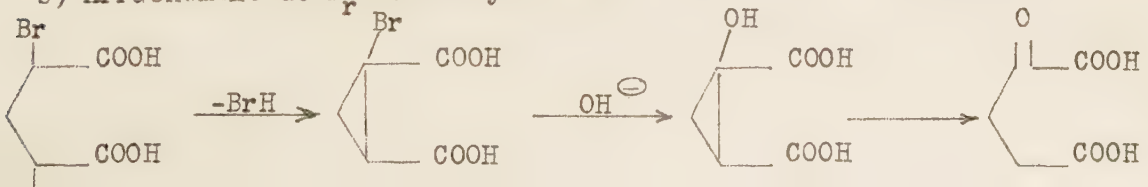
N'ayant pas réussi à obtenir à l'état pur les acides dichloroglutariques, nous avons traité une fraction d'acide brut en milieu basique pour passer aux acides hydroxyglutariques, qui sont connus. INGOLD a montré (10) quel est le comportement des acides dibromoglutariques lorsqu'on les traite par des bases. Les acides $\alpha\gamma$ dibromoglutariques, méso et racémique, donnent lieu aux réactions suivantes :

a) Substitution pure et simple du brome par un hydroxyle

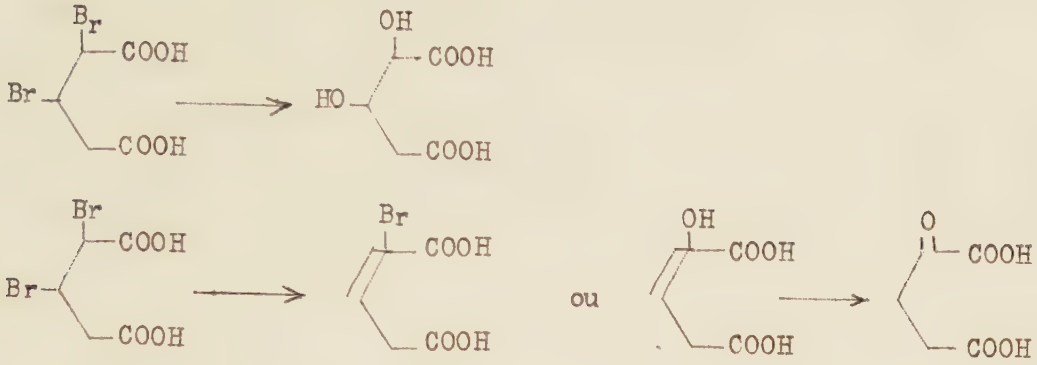
méso dibromoglutarique ⟶ méso-dihydroxyglutarique

racémique dibromoglutarique ⟶ racémique dihydroxyglutarique

b) Arrachement de B_rH avec cyclisation



L'acide $\alpha\beta$ dibromoglutarique donnant des réactions analogues suivant FARMER et INGOLD (11).



Pour éviter ces inconvénients du milieu alcalin; nous avons essayé de réaliser l'hydroxylation des acides dichloroglutariques par action de l'oxyde d'argent à froid. On espérait réaliser la réaction suivante :

On voit immédiatement que l'action de l'oxyde d'argent n'entraîne pas forcément stéréospécificité dans la substitution du chlore par un hydroxyle. Cependant par raison de symétrie, on a tout lieu de penser que si l'inversion de WALDEN a lieu sur un carbone porteur de chlore, elle aura lieu avec le même taux sur le deuxième carbone halogéné.

Ce qui entraine que l'on peut considérer la stéréochimie de l'acide dihydroxyglutarique obtenu, comme identique à celle de l'acide dichloré de départ, et dont la structure dépend seulement de la configuration du dichlorocyclopentène.

b) Résultats

Nous avons obtenu un acide fondant à 120°C-125°C, qui chauffé à 130°C, émet de la vapeur d'eau en laissant déposer des cristaux dont le point de fusion est 168°C.

Pour l'acide fondant à 120°C-125°C la masse moléculaire trouvée est PM 180; la masse moléculaire théorique pour un acide dihydroxyglutarique est $PM_{th} = 164$. Le poids moléculaire trouvé par dosage par la soude correspondrait donc à la formule :

$$C_5H_8O_6, \ 1H_2O$$

Ce qui est confirmé par l'analyse élémentaire :

trouvé	C = 33,31	théorie pour $C_5H_8O_6, 1H_2O$	C = 32,90
	H = 3,55		H = 6,40
	O = 61,35		O = 61,50

INGOLD signale que l'acide $\alpha\alpha'$dihydroxyglutarique racémique chauffé à 130-135°C émet de la vapeur d'eau en formant l'acide olidique correspondant (PF = 168°C).

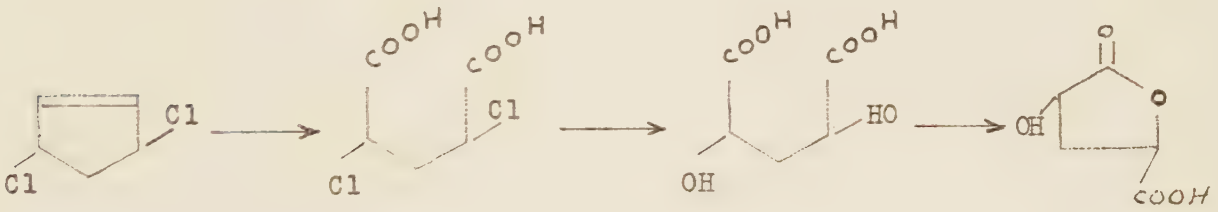
Nous avons observé un phénomène absolument analogue. Les cristaux blancs que nous avons obtenus fondent effectivement à 168°C sur bloc Köffler. Le spectre infra-rouge de ces cristaux présente les bandes caractéristiques suivantes :

I.R. fréquences	caractéristiques
1150 - 1250 cm^{-1}	C-O-C lactone
1730 cm^{-1}	C = O acide libre
1765 cm^{-1}	C = O lactone
3400 cm^{-1}	-OH acide libre

Il s'agit probablement de la lactone de forme cis que l'on peut obtenir à partir de l'acide racémique dihydroxyglutarique. Tant l'acide que la lactone donnent des dérivés avec la paratoluidine et l'aniline, ayant le même point de fusion.

	Acide	Lactone	Acide ∝ ∝'dihydroxyglutarique racémique
p. toluidique		172°-174°C	179°C (selon Ingold)
Anilide	154	154	156°

Ayant obtenu la lactone cis de l'acide racémique ∝ ∝'dihydroxyglutarique, on peut penser que l'on avait très probablement l'acide racémique ∝ ∝'dichloroglutarique, provenant de la coupure oxydante du trans 3,5 dichlorocyclopentène :



SECONDE PARTIE

Etude du Comportement polarographique des dibromo et dichloro cyclopentènes

1°) Généralités

a) Principe de la méthode

La polarographie est une méthode d'analyse basée sur l'électrolyse d'une solution comportant un corps électroréductible et un électrolyte support qui ne se réduit pas dans le domaine de potentiel considéré.

L'électroréduction se fait à la surface d'une cathode à goutte de mercure rapidement polarisée à laquelle on oppose une anode impolarisable.

Aux bornes de ces deux électrodes, on applique une différence de potentiel croissant avec le temps et on mesure le courant qui traverse la solution. La courbe en S que l'on obtient en portant les valeurs du courant en fonction du potentiel appliqué, permet une interprétation du phénomène d'électroréduction. A partir d'une valeur suffisamment négative du potentiel de la cathode le corps électroréductible se réduit à la goutte de mercure. La concentration en substance électroréductible devient nulle au voisinage de la goutte; et il en résulte un gradient de concentration de la substance électroréductible autour de la goutte de mercure; sous l'influence du gradient de concentration, suivant le Loi de Fick, la substance électroréductible diffuse de la solution vers l'électrode où elle se réduit. Seul ce phénomène de diffusion permet de compenser la pénurie en matière électroréductible au voisinage de la goutte; le courant dû à la migration des ions est éliminé du fait de la présence d'un électrolyte support, en forte concentration, qui ne se réduit pas.

b) Notion d'intensité limite

Si on appelle k_{fh} la constante de vitesse de la réaction d'électroréduction :

$$Ox + n\ e \xrightarrow[\leftarrow]{k_{fh}} Red$$

On peut écrire :

$$k_{fh} = k^{o}_{fh} \quad \exp \left(- \frac{\alpha\, n\, F}{RT} E\right) \qquad (12)$$

où l'on voit que k_{fh} croît quand le potentiel devient plus négatif, ce qui entraine une augmentation du courant dû à la décharge de la forme oxydée. Il arrive un moment où la diffusion ne suffit plus à compenser la pénurie due à l'électroréduction; alors le courant enregistré reste constant en fonction du potentiel, l'intensité reste à une valeur limite déterminée par la diffusion des molécules électroréductibles. Il y a d'autres cas où le courant est limité par une réaction chimique au voisinage de l'électrode.

Suivant que le courant est limité par la vitesse de diffusion ou par une réaction chimique, on dit qu'on a affaire à un "courant de diffusion" ou à un "courant cinétique". Pour un courant de diffusion ILKOVIČ a montré que l'intensité limite obéit à la relation suivante :

$$I_L = k\, N\, C\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, D^{1/2}$$

ou à 25°C

$$I_L = 607\, N\, C\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, D^{1/2}$$

N = nombre d'électrons qui interviennent dans la réduction d'une molécule ou d'un ion.

C = Concentration en corps électroréductible en millimole/litre

m = Masse du mercure qui s'écoule du capillaire (en mg/sec)

t = durée d'une vie d'une goutte

D = Coefficient de diffusion du corps électroréductible dans le milieu étudié.

Pour un "courant cinétique" l'équation d'ILKOVIČ n'est plus valable.

c) Potentiel de demi-vague

C'est le potentiel qui correspond à un courant égal à la moitié du courant limite de diffusion, sur la courbe $I = f(E)$, il est mesuré par rapport à une électrode de référence en général une électrode au calomel, saturée en KCl (SCE). Le potentiel de demi-vague est caractéristique d'un corps donné dans un milieu donné. Il fournit une indication sur la facilité d'électroréduction d'une substance.

Potentiel de demi-onde et courant limite varient avec certains paramètres que nous aurons à envisager dans l'étude ci-après; de ces variations on déduit les mécanismes de l'électroréduction.

d) Paramètres caractéristiques.

Nous savons qu'il existe au moins deux sortes de vague en polarographie : vague de diffusion et vague cinétique. Il est facile de distinguer ces

deux types de vagues en faisant varier certains paramètres, à savoir :

- la hauteur de colonne de mercure au-dessus de l'extrémité du capillaire.
- la température
- la nature du milieu
- le pH

D'après l'équation d'ILKOVIČ, le courant limite, s'il est de diffusion, est donné par la relation suivante :

$$I_L = k\, m^{2/3}\, t^{1/6}$$

ou $m = k_1 H$ et $t = k_2 H^{-1}$, si H est la hauteur de colonne de mercure corrigée; le terme de correction tient compte de l'effet de la solution autour de l'extrémité du capillaire. On voit dès lors que pour qu'une vague soit de diffusion on devra vérifier la relation :

$$I_L = k \sqrt{H}$$

Une vague cinétique est indépendante de H.

Dans l'équation d'ILKOVIČ, les grandeurs sensibles aux variations de température sont D et t et la constante k. La variation qui résulte d'une augmentation de température s'exprime en %/d°C; elle est de l'ordre de 1 à 3%/d°C pour une vague de diffusion. L'influence de la température sera beaucoup plus grande pour une vague cinétique qui est subordonnée à une réaction chimique.

La nature du milieu influencera les courants de diffusion, par sa viscosité, car selon la relation de STOKES-EINSTEIN, on a :

$$D = k/\eta$$

$$\text{donc } I_L = k\eta^{-1/2}$$

Dans le cas d'une vague cinétique, l'influence du milieu sera variable et dépendra du type de réaction chimique qui précède la réduction.

Le pH peut influer fortement sur une réaction chimique et par conséquent entrainer de grandes variations du courant limite, s'il est de type cinétique. Au contraire un courant de diffusion parait indépendant du pH, à priori.

Il est intéressant de noter les variations du potentiel de demi-vague avec le pH; la réduction faisant très souvent intervenir un proton la courbe $E^{1/2} = f(pH)$ peut apporter des renseignements utiles pour établir un mécanisme de réduction.

$E^{1/2}$ varie assez fortement avec la nature du milieu, mais cela n'apporte pas, à l'heure actuelle, de renseignements utilisables.

II°) Exposé théorique

Chapitre I - Polarographie des halogénures allyliques

A - Allure générale des polarogrammes

La première étude polarographique des halogénures allyliques est due à STACKELBERG (13) qui a fait une mesure isolée du potentiel de demi-vague pour le chlorure d'allyle et le bromure d'allyle simple. En milieu eau-dioxanne 75%, en présence de sel de tétraéthylammonium il a trouvé les valeurs suivantes :

$$- 1{,}91\ V_{SCE} \text{ pour } CH_2 = CH\text{-}CH_2\text{-}Cl$$

$$- 1{,}29\ V_{SCE} \text{ pour } CH_2 = CH\text{-}CH_2\text{-}Br$$

et a observé la formation de propène.

Depuis, PREVOST et SOUCHAY (14) d'abord, puis KIRRMANN et KLEIN-PETER (4) ont observé deux vagues pour le bromure d'allyle, phénomène qui a été parfaitement interprété par ces divers auteurs. L'existence de la première vague ou prévague a été signalée aussi dans le polarogramme de l'Iodure d'allyle (15). Cette prévague parait donc être caractéristique de la structure allylique du moins pour les bromures et Iodures; elle semble n'avoir jamais été observée pour les chlorures.

B - Nature des vagues des halogénures allyliques

a) vague principale

La vague principale des halogénures allyliques est une vague de diffusion; le courant limite varie comme la racine carrée de la hauteur de colonne de Hg; le pH n'a pratiquement pas d'influence en milieu acide sur I_L et provoque une légère augmentation en milieu basique; le coefficient de température est voisin de 2%. L'influence du milieu est contraire à la variation du courant en fonction de η ,ce qui semble indiquer que le milieu intervient autrement que par sa viscosité.

Le courant étant limité par la diffusion, l'application de la relation d'ILKOVIČ et de la relation de STOKES-EINSTEIN permettent de calculer le nombre de Faradays qui interviennent dans l'électroréduction : on trouve n voisin de 2 e.

Le potentiel de demi-vague varie avec le pH de 0,058m V/unité pH dans un certain domaine de pH ensuite il se stabilise. Il y a donc un changement d'allure. On peut admettre les mécanismes de réduction proposés par STACKELBERG :

$CH_2 = CH-CH_2-X + H^+ + 2\,é \longrightarrow CH_2 = CH-CH_3 + X^-$ en milieu acide

$CH_2 = CH-CH_2-X + 2\,e + H_2O \longrightarrow CH_2 = CH-CH_3 + OH^- + X^-$ en milieu basique

b) Prévague des bromures allyliques

La valeur du courant limite de la prévague est nettement inférieure à celle de la vague et sa variation en fonction des différents paramètres est également très différente.

Le courant limite est indépendant du pH et de la hauteur de colonne Hg; le coefficient thermique du courant limite est nettement supérieur à 2%; la nature du milieu n'a aucune influence sur la hauteur de la prévague. C'est une vague cinétique.

Mais le potentiel de demi-vague de la pré-vague a une variation en fonction du pH qui est caractéristique. La courbe $-E^{1/2} = f(pH)$ obtenue avec la prévague coïncide exactement avec celle que l'on obtient en faisant la polarographie du bromure d'allylmercure (4). C'est donc qu'au voisinage de la goutte, le bromure d'allyle forme le bromure d'allylmercure, qui se réduit en donnant lieu à une vague en polarographie, au voisinage de -0,1 volt.

La réduction se fait donc par le mécanisme :

(1) $CH_2 = CH-CH_2-Br + Hg \longrightarrow CH_2 = CH-CH-HgBr$

(2) $CH_2 = CH-CH_2HgBr \rightleftharpoons CH_2 = CH-CH_2Hg^+ + Br^-$

$CH_2 = CH-CH_2Hg^+ + 2\,e + H^+ \longrightarrow CH_2 = CH-CH_3 + Hg$

Chapitre II - Polarographie des Dichlorocyclopentènes

1°) Allure générale des polarogrammes

La polarographie des dichlorocyclopentènes a été effectuée sur la fraction correspondant à la formule brute $C_5H_6Cl_2$ pour laquelle nous avons rendu probable la structure trans 3,5.

Le polarogramme du dichlorocyclopentène présente une seule vague de diffusion dont le potentiel de demi-vague est d'environ - 1,40 volt et l'intensité limite de 3,4 μ A/millimole, dans le mélange eau-dioxanne à 50%.

2°) Courant limite

a) Influence du pH

Le courant limite ne varie pratiquement pas en fonction du pH. En milieu acide il n'a pas été possible de le déterminer, la montée du sel de fond étant trop proche du potentiel de demi-vague. Dans tous les cas on observe une diminution de la vague en fonction du temps, due à l'hydrolyse. Nous avons fait une extrapolation au temps zéro pour déterminer IL/C.

b) Influence de la hauteur de colonne de mercure

Nous savons que pour une vague de diffusion, l'intensité limite est liée à la hauteur de mercure par la relation :

$$I_{L/C} = k\sqrt{h}_{corr}$$

Il faut corriger la hauteur H de colonne de mercure par la contre-pression l qui tient compte de la tension superficielle entre le mercure de l'électrode à goutte et la solution (16).

On a alors $h_{corr} = H - l$. Dans le mélange eau-dioxanne 50% à 25°C la valeur de l est environ de 1,8 cm (34)

En tenant compte de l'erreur commise sur la mesure de l'intensité limite, le courant limite du dichlorocyclopentène est proportionnel à $\sqrt{h_{corr}}$.

c) Influence de la température

On calcule le coefficient thermique du courant limite en admettant une variation linéaire de l'intensité en fonction de la température.

Cela n'est qu'approché, mais suffit largement étant donné la précision polarographique. Le coefficient thermique α est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{IL/_C\ (25°C) - IL/_C\ (0°)}{25\ IL/_C\ (0°)}$$

Les valeurs de $IL/_C$ à 25°C et à 0°C étant de 3,4 et 2,1 μ A par millimole

$$\alpha = \frac{3,4 - 2,1}{25 \times 2,1} = 2,5\ \%$$

ce qui correspond à une vague de diffusion.

d) Application de la relation d'ILKOVIČ

La variation de l'intensité limite en fonction des différents paramètres nous permet d'affirmer qu'il s'agit d'une vague de diffusion, aussi pouvons nous lui appliquer la relation d'ILKOVIČ :

$$I_L = k\ C\ m^{2/3}\ t^{1/6} \times D^{1/2} \times n$$

ce qui permet de calculer le nombre de Faradays qui entrent en jeu dans la réduction.

La seule difficulté est dans l'évaluation du coefficient de diffusion D. On peut atteindre directement le coefficient D, mais on se contente souvent d'une valeur approchée que l'on calcule à partir de la relation de STOKES-EINSTEIN

$$D = \frac{RT}{k} \times \frac{1}{6\pi\ \eta\ r}$$

η = viscosité du milieu

r = rayon de la molécule, supposée sphérique

k = nombre d'Avogadro

T = température absolue

R = 8,31 10^{-7} ergs/d°

Si on appelle Vm le volume de la molécule supposée sphérique, on a :

$$Vm = \frac{4}{3}\ \pi\ r^3 \quad \text{ou} \quad r^3 = \frac{3}{4\pi} \times Vm$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \times Vm}$$

et l'on voit immédiatement que le terme $\frac{3}{4\pi}$ entrera dans la partie constante de l'expression de STOKES-EINSTEIN qui devient par conséquent :

$$D = \frac{\lambda}{\eta\,(Vm)^{\frac{1}{3}}}\ Cm^2\ Sec^{-1}$$

où λ = 2,96 10^{-7}

η = 0,0219 poise dans l'eau-dioxanne 50%, citrate de lithium 0/M à 25°C.

Ces valeurs ont été trouvées dans la thèse de Mme KLEIN-PETER (18). La validité de cette relation a été discutée par FRIEDMAN et CARPENTIER (36). On atteint facilement Vm en posant : $Vm = \frac{M}{d}$

où M est la masse moléculaire du corps considéré
et d sa densité.

Pour le dichlorocyclopentène, $Vm = \frac{137,5}{1,245} = 110,4$ ou $\sqrt[3]{Vm} = 4,797$

Dès lors D = 2,8.10^{-6} cm^2 Sec^{-1} pour le dichlorocyclopentène à 25°C dans l'eau dioxanne 50%; le coefficient de diffusion intervient par sa racine carrée (1,67.10^{-3}) dans l'équation d'ILKOVIČ, d'où avec $m^{2/3}\ t^{1/6} = 1,960$

$$n = \frac{3,4 \times 10}{1,960 \times 607 \times 1,67} \# 1,72 \# 2$$

C'est donc que l'électroréduction du dichlorocyclopentène se fait en mettant en jeu deux électrons.

3°) Potentiel de demi-vague

Le dichlorocyclopentène est sensiblement plus facile à réduire que le chlorure d'allyle simple, son potentiel de demi-vague est E 1/2 = -1,39 volt, ce qui est un domaine que l'on atteint aisément; du moins en milieu neutre et basique. Nous avons donc pu faire varier le pH de la valeur 6,8 à 12,2.

Le potentiel de demi-vague du dichlorocyclopentène est parfaitement indépendant du pH c'est-à-dire que le proton n'intervient pas dans l'étape essentielle de la réduction.

La nature du milieu a une influence considérable sur le potentiel de demi-vague du dichlorocyclopentène; nous avons fait varier le % d'eau-dioxanne, en prenant toujours le même tampon de Sörensen comme électrolyte support (le pH n'est donc pas exactement fixé, mais il croît du mélange le plus

riche en eau, au mélange le plus riche en dioxanne): la façon dont varie $E^{1/2}$ est la suivante :

Solvant	$E^{1/2}$
Eau 25. Diox 75	- 1,62
Eau 50. Diox 50	- 1,39
Eau 75. Diox 25	- 1,25

Nous n'avons pas observé les variations de $IL/_C$ en fonction de la nature du solvant, la vitesse d'hydrolyse étant grandement influencée par la teneur en dioxanne.

La vague de réduction du dichlorocyclopentène est sûrement une vague irréversible, ce qui se vérifie en appliquant la relation :

$$E = E^{1/2} - \frac{RT}{\alpha F} \log \frac{I}{I_L - I} = E^{1/2} - \frac{0,059}{\alpha} \log \frac{I}{I_L - I}$$

α concrétise le degré d'irréversibilité: pour une vague réversible, α aurait une valeur entière égale au nombre de faradays mis en jeu lors de l'électroréduction.

On obtient α en portant $\log \frac{I}{I_L - I}$ en fonction de E et en prenant la pente de la droite obtenue, qui est 0,059 fois moindre que α. Les points s'alignent très bien dans le cas du dichlorocyclopentène et l'on trouve $\alpha = 0,26$.

4°) Conclusion

Le dichlorocyclopentène se réduit à la cathode à goutte de mercure par un processus mettant en jeu deux électrons; cela donne lieu à une vague limitée uniquement par la diffusion du corps vers l'interface. Les protons ne semblent pas entrer en jeu dans l'électroréduction.

Chapitre III - Polarographie des Dibromocyclopentènes

1°) Allure du Polarogramme

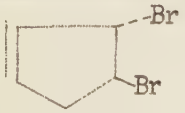
Nous avons fait la polarographie des trois isomères du dibromocyclopentène. Ces trois isomères présentent exactement le même polarogramme comportant deux vagues dont l'intensité limite est contrôlée par la diffusion. La première vague se situe vers − 0,1 volt la seconde vers − 1,05 volt, dans un mélange eau-dioxanne à 50%.

2°) Intensité limite.

La détermination du courant limite à 25 % a été rendue délicate et imprécise par une hydrolyse extrêmement rapide. Aussi l'essentiel des mesures qui concernent les dibromocyclopentènes ont été effectuées à zéro degré, afin de ralentir suffisamment la réaction d'hydrolyse. Nous avons fait, dans tous les cas, des mesures à intervalles de temps réguliers et avons extrapolé au temps zéro pour déterminer la valeur de $I_{L/C}$.

a) Influence du pH

Les deux vagues sont sensiblement indépendantes du pH. Dans les limites de la précision des mesures polarographiques, la valeur de l'intensité limite ne varie pas du pH = 3 environ à pH = 12. Cette valeur du courant limite est sensiblement la même pour les 3 isomères, dans tout le domaine de pH.

Composé	1ère Onde	2ème Onde
	4 μ A / millimole	4,40 μ A / millimole
	4,1 μ A / millimole	4,35 μ A / millimole
	3,8 μ A / millimole	4,3 μ A / millimole

b) Influence de la colonne de mercure

Nous avons vérifié que les deux vagues du cis 3,5 dibromocyclopentène vérifient $IL/_C = k\sqrt{h}$.

Pour les deux autres isomères, nous avons vérifié cette relation pour la deuxième vague seulement. Dans tous les cas, le courant limite varie proportionnellement à $\sqrt{h}$, ce qui indique des ondes à caractère de diffusion.

c) Influence de la température

Nous avons cherché à déterminer le coefficient de température des vagues des 3 dibromocyclopentènes. Nous pensions obtenir un coefficient voisin de 2%/d confirmant le caractère de diffusion des ondes.

Les mesures effectuées nous permettent seulement d'affirmer que le coefficient de température est faible, pour chacune des vagues de chaque isomère.

L'imprécision dans l'évaluation du courant limite au temps zéro, par extrapolation, surtout à 25°C, nous conduit à des valeurs anormales du coefficient α ; valeurs négatives qui paraissent dénuées de sens; elles indiquent seulement que le coefficient α est faible.

d) Influence du milieu

Nous n'avons fait varier la nature du milieu que dans le cas du cis 3,5 dibromocyclopentène, qui est l'isomère que nous avons le plus abondamment étudié. Pour les deux autres isomères, nous avons vérifié qu'il y avait identité des polarogrammes essentiels et nous avons extrapolé l'ensemble des résultats obtenus avec l'isomère le plus stable.

Avec le milieu eau-dioxanne, nous avons un moyen bien simple de faire varier la nature du milieu en changeant le rapport Eau-dioxanne. On a de plus fait quelques mesures dans l'alcool absolu et dans l'acétonitrile anhydre comme solvant.

Solvant	IL/C
25% diox	4
50% diox	4,40
75% diox	5,16
C_2H_5OH	5,35
$CH_3-C\equiv N$	7,7

Température = 0°C

$IL/_C$ est exprimé en $\mu A/_{millimole}$ et concerne la vague principale

On note de suite que $IL/_C$ croît avec le % de dioxanne, ce qui est contraire à la loi de variation d'un courant de diffusion avec la viscosité. La relation de STOKES-EINSTEIN qui est de la forme :

$$D = \frac{k}{\eta}$$

entraine comme conséquence :

$$Il = \frac{k}{\sqrt{\eta}}$$

Puisque η augmente avec la teneur en dioxanne, on devrait noter une diminution de IL. On observe un phénomène inverse, exactement comme avec les autres halogénures allyliques (4).

Il semble donc que le milieu intervienne autrement que par sa viscosité. Cependant quand on passe de l'eau-dioxanne à l'alcool, puis à l'acétonitrile, on remarque que le sens de la loi de viscosité est suivie, bien qu'elle ne soit pas rigoureusement respectée.

Solvant	I_L	η	$\sqrt{\eta}$	IL x $\sqrt{\eta}$ = cte
Eau-diox 50%_____	4,40	$2,2\ 10^{-2}$	$1,48\ 10^{-1}$	0,65
Alcool absolu_____	5,35	$1,1\ 10^{-2}$	$1,05\ 10^{-1}$	0,57
Acétonitrile_____	7,7	$0,34\ 10^{-2}$	$0,59\ 10^{-1}$	0,45

I_L en μA millimole Température = 0°C

η en poises

Il est à noter que la vague principale du dibromocyclopentène garde un caractère de diffusion, quel que soit le solvant. La prévague garde le caractère essentiel de vague de diffusion : elle varie linéairement avec la racine carrée de la hauteur de colonne de mercure; quel que soit le solvant. Cependant en milieu alcoolique le coefficient de température α de la prévague est de 3,5% ce qui paraît un peu élevé pour un courant de diffusion pur.

c) Application de la relation d'ILKOVIČ

L'application des relations d'ILKOVIČ et de STOKES-EINSTEIN permet d'avoir une idée du nombre d'électrons qui entrent en jeu dans l'électroréduction des dibromocyclopentènes.

Nous admettrons que les molécules sont sphériques et nous adopterons la valeur du rayon calculée à partir de : $\eta = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} \sqrt[3]{Vm}$

$$\sqrt[3]{V_m} = \sqrt[3]{\frac{M}{d}} = \sqrt[3]{\frac{226}{1,975}} = \sqrt[3]{114,4} \# 4,85$$

Avec $$D = \frac{RT}{k} \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{2,96\ 10^{-7}}{\eta \times 4,85}$$

Dans l'eau dioxanne 50% à 25°C

$$D = 2,19\ 10^{-2} \text{ poise}$$

d'où $D \# 2,78\ 10^{-6}$ cm2 sec^{-1} et $\sqrt{D} \# 1,67\ 10^{-3}$

avec $IL/_C = 4,30$ μ A/millimole et $m^{2/3}\ t^{1/6} = 1,960$

$$n = \frac{I_L}{607.m^{2/3}\ t^{1/6}\ C D^{1/2}} = \frac{4,30}{607 \times 1,960 \times 1,67 \times 10^{-3}} = 2,15 \# 2$$

Dans l'acétonitrile anhydre à 25°C :

$$\eta = 0,345\ 10^{-2} \text{ poises}$$

d'où $D = 17,7 \times 10^{-6}$ cm 2 sec^{-1} et $\sqrt{D} \# 4,18 \times 10^{-3}$

avec $I_{L/C} = 9,0$ μ A/millimole et $m^{2/3}\ t^{1/6} = 1,80$

$$n = \frac{9}{607 \times 1,80 \times 4,18\ 10^{-3}} = 1,97 \# 2$$

3°) Potentiel de demi-vague

Le potentiel de demi-vague des dibromocyclopentènes se trouve à -1,05 volt et ne varie sensiblement pas avec le pH. Mais le potentiel de demi-vague est très sensible à la nature du milieu et devient plus négatif dans les milieux organiques.

Solvant	$E^{1/2}$
Eau diox. 25%	- 0,78
Eau diox. 50%	- 1,07
Eau diox. 75%	- 1,16
Alcool absolu	- 1,22
Acétonitrile	- 1,27

Dans l'alcool absolu, le potentiel de demi-vague se situe à −1,22 volt. C'est le sens de variation qui avait été observé pour les autres halogénures allyliques.

Il est à noter que les potentiels de demi-vague, que l'on mesure pour la deuxième vague, sont erronés du fait que celle-ci est masquée par la première vague, qui est très importante.

Pour la première vague, les résultats sont à peu près analogues : le potentiel de demi-vague est sensiblement indépendant du pH, ou varie de façon arbitraire et non reproductible : c'est que l'on est trop près du potentiel d'oxydation du mercure pour faire des mesures correctes de $E^{1/2}$. Il est remarquable que les dibromocyclopentènes sont beaucoup plus facilement réductibles que le bromure d'allyle simple qui se réduit vers 1,2 volt.

4°) Conclusion

Les trois isomères que l'on obtient par addition de brome sur le cyclopentadiène ont un comportement absolument identique en polarographie. Ils présentent deux vagues de hauteurs voisines, correspondant à une réduction par deux électrons. La réduction semble se faire sans intervention du proton.

Chapitre IV - Mécanisme d'électroréduction des dihalocyclopentènes

1°) Mécanisme général de réduction des halogénures

L'équation globale de réduction, selon les travaux de STACKELBERG (13) s'écrit de façon différente suivant que le milieu d'électrolyse est acide ou basique, ainsi on a :

$$(1)\ R-X + H^+ + 2e \longrightarrow R-H + X^{\ominus}$$

en milieu acide, et en milieu basique

$$(2)\ R-X + 2e + H_2O \longrightarrow R-H + OH^{\ominus} + X^{\ominus}$$

Cette façon de voir est tout à fait compatible avec la variation de $E^1/2$ en fonction du pH ; $E^1/2$ croît de $60_m v$ par unité de pH en milieu acide, jusqu'à la neutralité; au-delà $E_{1/2}$ reste constant quand le pH varie.

On peut admettre ces deux équations en explicitant un peu plus les mécanismes, et en écrivant que dans tous les cas, il y a d'abord formation d'un carbanion au contact de l'électrode, dans une première étape :

$$R-X + 2e \longrightarrow R:^{\ominus} + X^{\ominus}$$

Ensuite le carbanion fixe un proton; en milieu acide le proton se trouve libre en solution; en milieu basique le carbanion arrache un proton au solvant :

$$R:^{\ominus} + H^+ \longrightarrow R-H$$

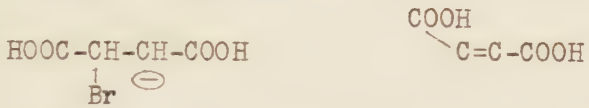
$$R^{\ominus} + H_2O \longrightarrow R\,H + OH^{\ominus}$$

Cependant le cas de deux halogènes vicinaux est un peu différent; avec les acides dibromosuccinique et dibromofumarique, on observe (17) un arrachement des deux atomes d'halogène avec mise en jeu de deux électrons :

$$HOOC-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH}-COOH + 2e \longrightarrow HOOC-CH=CH-COOH + 2Br^-$$

$$HOOC-\underset{Br}{C}=\underset{Br}{C}-COOH + 2e \longrightarrow HOOC-C\equiv C-COOH + 2\,Br^-$$

La première étape de la réduction est probablement la formation du carbanion; mais ensuite ce carbanion ne fixe pas de proton, mais provoque un relâchement de la liaison C-Br voisine qui entraine un départ de brome avec formation d'une double liaison :



Un phénomène identique a été observé avec un aldéhyde α-βdihalogéné par KIRRMANN et HAAS (35).

Enfin, il y a lieu de mentionner que certaines réductions d'halogénure allylique se font avec transposition. Cela a été observé (18) avec le 1chloro-3 bromo-propène 1,2 ($ClCH=CH-CH_2Br$) qui présente outre la double vague du bromure allylique, une troisième vague qui est celle du chlorure d'allyle. Le mécanisme est donc le suivant :

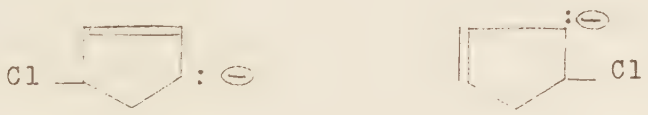
(1)

(2) $Cl-CH_2-CH=CH_2 + 2e + H^+ \longrightarrow CH_3-CH=CH_2 + Cl^\ominus$

Ces résultats nous ont guidé pour établir le mécanisme possible de la réduction des dichlorocyclopentènes et dibromocyclopentènes.

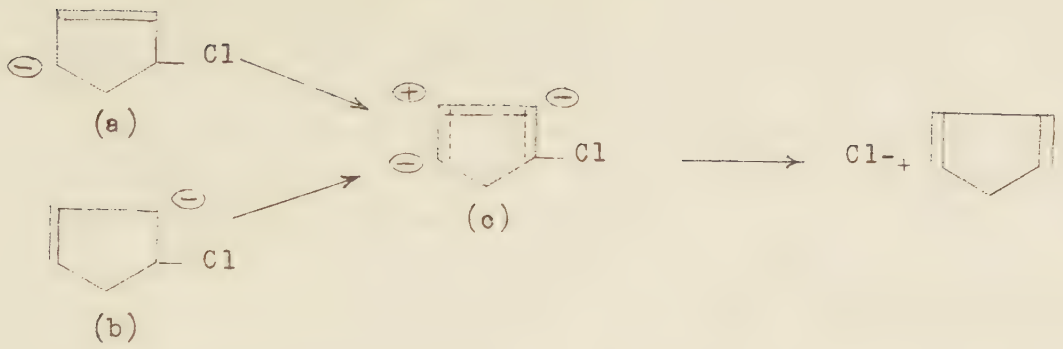
2°) Mécanisme de réduction des dichlorocyclopentènes

La première étape doit être le départ d'un halogène sous l'influence du champ au voisinage de l'électrode, en formant un carbanion qui peut-être (a) ou (b) :



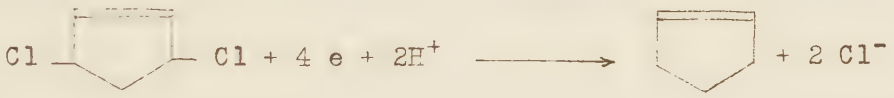
(a) (b)

Les carbanions (a) et (b) sont mésomères et peuvent s'ioniser en conduisant au même ion tripolaire (c), qui forme aisément du cyclopentadiène par expulsion d'un ion chlore :



Cette façon de voir est en accord avec les résultats que nous avons obtenus : les dichlorocyclopentènes se réduisent en mettant en jeu deux électrons :

On aurait pu imaginer une réduction au stade cyclopentène, mais il aurait fallu fournir 4 e à la molécule et non pas deux, le mécanisme étant alors :

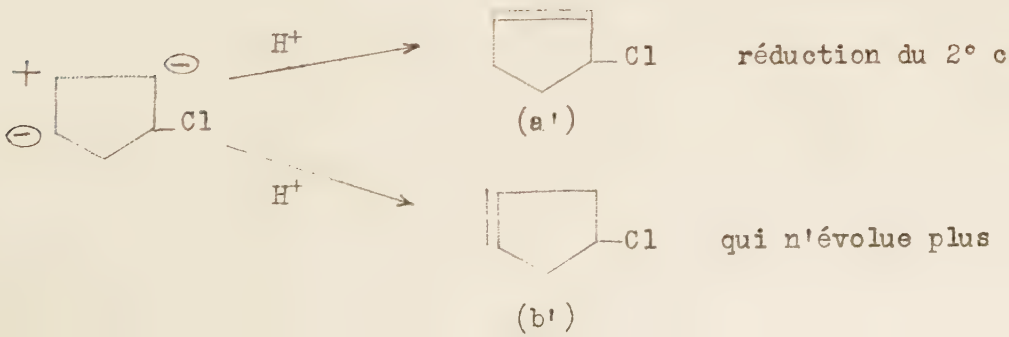


Ce mécanisme fait intervenir des protons dans la réduction, etn'est pas soutenu par le fait que E 1/2 est indépendant du pH. Une autre réduction possible avec deux électrons est la réduction en monochlorocyclopentène.

Au stade de l'ion tripolaire (c) il y a concurrence entre deux évolutions possibles :

1°) Expulsion du Cl^- en formant le cyclopentadiène comme on l'a représenté ci-dessus,

2°) Addition d'un proton sur un carbone porteur d'une charge négative selon le schéma ci-dessous :



Mais la réaction d'addition d'un proton ne peut vraisemblablement devenir concurrente qu'en milieu très acide, domaine que nous n'avons pas exploré avec le dichlorocyclopentène.

Nous retenons donc le mécanisme suivant en accord avec les résultats que nous avons obtenus, et avec l'ensemble des connaissances que nous avons sur les dihalocyclopentènes :

L'influence du deuxième halogène se fait sentir par un abaissement très net du potentiel de demi-onde -1,4 v au lieu de -1,8 pour le chlorure d'allyle. Cette solidarité des deux atomes de chlore a été observée dans certains autres exemples par KIRRMANN et HAAS (35).

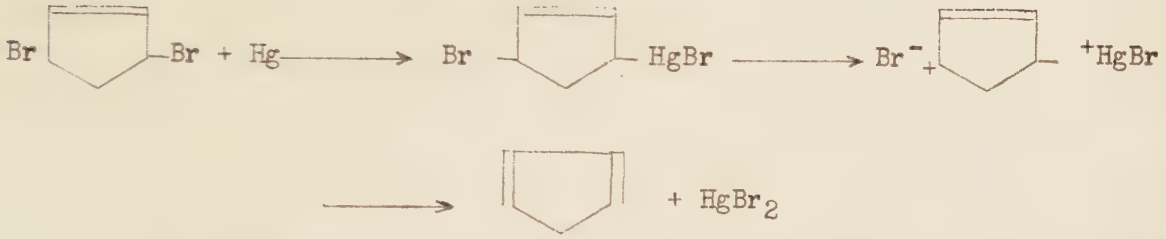
3°) Mécanisme de réduction des dibromocyclopentènes

a) Première vague

Par analogie avec le bromure d'allyle simple et quelques dérivés substitués du bromure d'allyle, nous pouvons penser que la première vague à -0,1 volt est due à la formation à la goutte d'organomercurique, qui se réduirait immédiatement. Mais la prévague que nous observons se distingue nettement de la prévague du bromure d'allyle. Son intensité de 4 µA/millimole est presque aussi importante que celle de la vague principale; la prévague est limitée par la diffusion du dibromocyclopentène et non par la vitesse de formation du composé mercurique.

Enfin la variation de $E_{1/2}$ avec le pH ne présente pas le minimum caractéristique de la vague des organo mercuriques du type allylique. C'est donc que l'action du mercure est plus rapide, avec le dibromocyclopentène; nous nous sommes demandés si elle n'était pas aussi plus complète en réduisant directement le composé dibromé en cyclopentadiène :

Ce qui n'est pas incompatible avec la formation d'un organomercurique, qui évoluerait immédiatement par ionisation



La réaction du mercure sur le dibromocyclopentène a été effectuée au sein du cyclohexane; il y a précipitation immédiate de $HgBr_2$ et le filtrat présente le spectre ultra-violet du cyclopentadiène. Si on agite le dibromocyclopentène avec du mercure pendant quelques minutes dans le milieu servant à la polarographie, on n'observe plus alors que la première vague seule. On retrouve une vague identique en traçant le polarogramme de $HgBr_2$. Les sels mercuriques en général se réduisent vers -0,1 volt (19).

Le mécanisme de réduction donnant lieu à la première vague semble donc bien établi :

- primo, réduction du dibromocyclopentène en cyclopentadiène, par le métal de la cathode, avec formation de bromure mercurique.

- secondo, réduction des ions mercuriques avec mise en jeu de deux électrons :

$$Hg^{++} + Hg^{o} \rightleftharpoons Hg_2^{++}$$
$$Hg_2^{++} + 2e \rightleftharpoons Hg^{o} \qquad (19)$$

Ce phénomène doit être extrêmement compliqué, si l'on songe que Hg_2Br_2 précipite à la surface de la goutte avant de se réduire.

b) seconde vague

Une fois que l'on a dépassé le potentiel de -1,05 volt qui est approximativement le potentiel de réduction du dibromocyclopentène, la réaction avec le métal de la cathode ne doit plus intervenir.

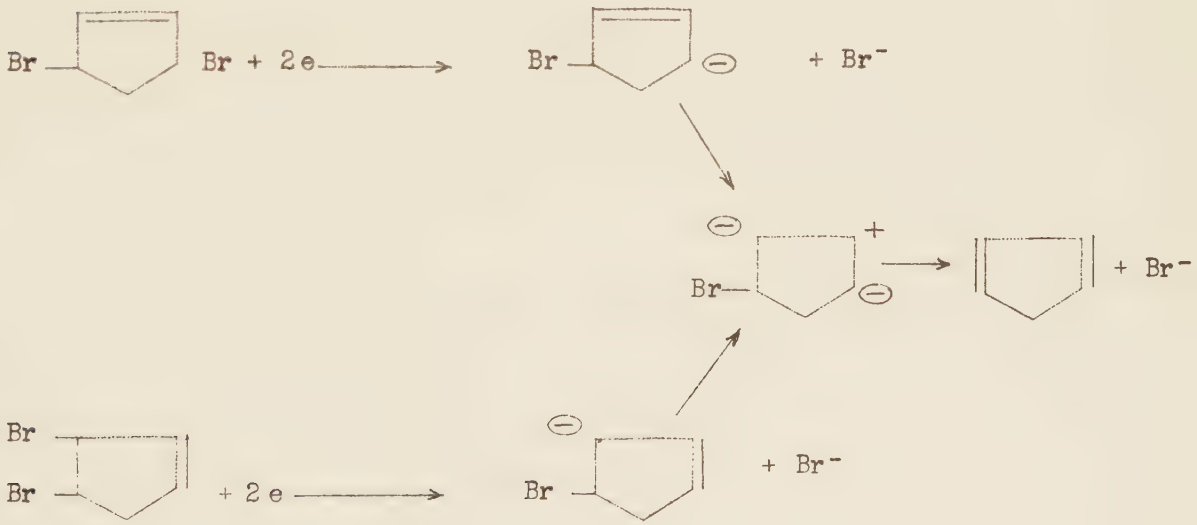
En effet, dès qu'on a atteint le potentiel d'électroréduction de la substance, au voisinage de la goutte, deux réactions concurrentes sont possibles :

1°) réduction électrochimique

2°) réduction chimique par le métal

Il est probable que l'effet électrochimique est rapide et l'emporte sur l'effet chimique du métal lui-même, et cela d'autant plus, que le potentiel devient plus négatif.

L'intensité de la deuxième vague, prise à partir du sel de fond , est due par conséquent au seul phénomène d'électroréduction du dibromocyclopentène. Nous avons vu que cela correspond à une réduction par deux électrons; nous admettrons un mécanisme identique à celui proposé pour le dichlorocyclopentène. Comme pour le dérivé chloré, la réduction polarographique est plus facile que pour l'halogénure allylique simple, ce qui indique bien une influence du deuxième halogène.



III°) Appendice expérimental

1°) Conditions expérimentales

a) le solvant

Le solvant que nous utilisons est le plus fréquemment un solvant aquo-organique. La partie aqueuse sert à dissoudre le sel minéral qui est l'électrolyte support, la partie organique sert à dissoudre le composé organique que l'on veut étudier. Le solvant organique utilisé est généralement le dioxanne soigneusement débarrassé de péroxydes (20). Le mélange que nous avons le plus couramment employé comporte 50% en volume d'eau et de dioxanne. Nous avons effectué quelques mesures en faisant varier ces proportions, pour indiquer la variation de IL et de $E_{1/2}$ en fonction de la nature du solvant. Enfin, nous avons utilisé l'alcool absolu, et l'acétonitrile anhydre, comme solvant dans deux séries de mesures.

L'acétonitrile utilisé était purifié selon la technique indiquée par KOLTHOFF et CORTZEE (21) :

1°) on secoue l'acétonitrile avec un volume égal d'une solution aqueuse saturée en KOH en 3 ou 4 fois; on sépare chaque fois la phase aqueuse de l'acétonitrile dans une ampoule à décanter.

2°) Sécher la phase organique sur CO_3Na_2

3°) Distiller l'acétonitrile sur P_2O_5 (Eb = 81°)

4°) Conserver l'acétonitrile en flacon rôdé ambré.

b) L'électrolyte support

Le domaine de potentiel que l'on peut explorer, est limité vers les potentiels négatifs, par la décharge de H^+ en milieu acide, par la décharge du cathion de l'électrolyte support en milieu neutre et alcalin. Nous prenions donc des électrolytes dont le cathion était Li^+ qui se décharge sur le mercure à -2,0 volts. Nous avions préparé une série de solutions tampons selon SORENSEN, où les ions Na^+ et la soude étaient remplacés par des ions Li^+ et de la lithine. Les pH que nous avançons sont les indications données par l'électrode de verre dans le milieu aquo-organique correspondant avec un tampon donné. Les constituants essentiels des électrolytes supports étaient donc :

Citrate de Lithium, Borate de Lithium, HCl, LiOH

Dans l'alcool et dans l'acétonitrile, l'électrolyte support choisi était le perchlorate de sodium, suffisamment soluble, et semble-t-il, suffisamment dissocié, pour donner des polarogrammes convenables. Il est aisé de préparer une solution $\frac{N}{10}$ de ClO_4Na dans ces solvants. Pour que le milieu soit anhydre on déssechait au préalable le perchlorate de sodium, dans une étuve à 100° sous vide, jusqu'à constance de poids.

c) Electrode de référence

Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode impolarisable; généralement l'électrode saturée en calomel; nous tracions aussi fréquemment lespolarogrammes par rapport à une couche de mercure située au fond de la cellule d'électrolyse : on mesurait ensuite le potentiel de cette couche de mercure par rapport à l'électrode saturée en calomel, pour une valeur du potentiel appliqué voisine de $E_{1/2}$. Dans l'alcool et l'acétonitrile nous nous sommes contentés de l'anode de mercure dont le potentiel nous a paru suffisamment stable.

d) Préparation des solutions

Nous exécutions toutes nos mesures sur 10 ml de solution. Pour effectuer une mesure dans le mélange eau-dioxanne 50% à un pH donné, il suffisait de prendre 5 ml de solutions tampon, d'y ajouter 4,9 ml de dioxanne et 0,1 millilitrede "solution stock". La "solution stock" était une solution 10^{-1} M de substance à étudier, dans le dioxanne. On obtenait ainsi une solution de 10^{-3} de substance, dans une solution de 10^{-1} d'électrolyte (les tampons étaient préparés en solution $2,10^{-1}$ M). La plupart de nos mesures ont été effectuées dans ces conditions, sauf avis contraire.

Généralement on désaèrait la solution sans substance électroréductible, pendant une demi-heure; on traçait la courbe du sel de fond; on ajoutait alors 0,1 ml de solution stock. Après avoir désoxygéné pendant 3 minutes, on pouvait tracer un polarogramme convenable.

e) Température

Avec les dichlorocyclopentènes, nous avons thermosté à 25°C la cellule dans laquelle on effectuait les mesures. Nous avons effectué seulement quelques mesures à zéro degré pour déterminer α (coefficient de température). Pour déterminer I_L/C correctement, nous étions obligés de prendre plusieurs polarogrammes à intervalles de temps réguliers pour avoir une allure cinétique de l'hydrolyse et pouvoir extrapoler au temps zéro.

Avec les dibromocyclopentènes, l'hydrolyse était trop rapide pour que l'on puisse faire des mesures correctes à 25°C. Aussi avons nous tracé l'essentiel des polarogrammes à zéro degré. A 25°C, grâce au système enregistreur du polarographe (Radiometer PO_3k) nous avons tracé la courbe [I_L = fonction du temps] directement, et en avons déduit I_L/C au temps zéro.

f) Suppression des maxima

Toutes les vagues que nous avons observées présentent des maxima; tant la vague du sel de mercure formé à la cathode pour laquelle le maximum aigu est difficile à éliminer, que la vague de l'halogénure allylique lui-même. Nous avons opéré à la plus grande dilution possible pour atténuer les maxima: mais généralement nous avons été obligés d'ajouter de la méthylcellulose ou de la Blanose dont les effets sont identiques pour supprimer totalement les maxima. L'effet de ces substances tensio actives est tel qu'à la place du maximum, il ne reste qu'un léger épaulement qui ne gêne pas pour la lecture correcte du polarogramme. Cependant en concentration 10^{-3} M et au-dessus l'effet du maximum est tel que le potentiel de demi-onde observé peut être décalé de deux décivolts vers les potentiels négatifs.

Toutes les mesures que nous présentons dans les pages qui vont suivre ont été effectuées en présence de deux gouttes d'une solution Methylcellulose contenant 4 g de substance tensio active par litre de solution. Ces deux gouttes de solution aqueuse correspondant à 0,1 ml la solution soumise à l'électrolyse était ainsi constituée :

1°) Phase aqueuse	4,9 ml de tampon (cc = $2,10^{-1}$ M) 0,1 ml de suppresseur de maximum
2°) Phase organique	4,..ml de dioxanne fraichement distillé le complément à 5 ml d'une solution 10^{-1} M de composé allylique dans le dioxanne.

g) Caractéristiques du capillaire

En polarographie on est intéressé par le produit $m^{2/3}\ t^{1/6}$ et par la courbe d'électrocapillarité de la cathode utilisée. L'essentiel des mesures ont été effectuées avec le capillaire dont les caractéristiques sont indiquées ci-dessous, dans l'eau dioxanne 50%, aux environs de la neutralité :

V	T	m	$m^{2/3}$ $t^{1/6}$
0	3,3 sec	1,88 mg/ sec	1,860
0,5	3,2 sec	1,92 mg/ sec	1,876
1,0	3,18 sec	2,11 mg/ sec	1,992
1,5	3,12 sec	2,07 mg/ sec	1,960
2,0	2,45 sec	2,31 mg/ sec	2,025

2°) Résultats concernant le dichlorocyclopentène

a) variation en fonction du pH

Cond. CC en DCC : 10^{-3} mole/litre - 25°C
CC en sel de fond : 10^{-2} mole/litre - Eau dioxanne 50%

Tableau I

Tampon	pH	$E^{1/2}$	I_L/C
Citrate Li 60 LiOH 40—	6,8	- 1,4	"
Citrate Li 55 LiOH 45—	7,35	- 1,39	3,2
Borate Li 55 HCL 45—	9,70	- 1,39	3,4
Borate Li 75 HCL 25—	10,5	- 1,39	3,4
Borate Li 90 LiOH 10—	11,22	- 1,39	3,3
Borate Li 75 LiOH 25—	11,42	- 1,39	3,5
Borate Li 60 LiOH 40—	12,2	- 1,42	3,4

Les courants limites sont donnés en μ A/millimole et les potentiels de demi-onde en volt.

b) Variation avec la hauteur de colonne de mercure.

Conditions : 0° = C, Eau-dioxanne 50%

Tableau II

Tampon	pH	$E_{1/2}$	I_L/C	H	H Corrigé	$\sqrt{H}$ Corr.	$\frac{I_L}{C\sqrt{H}}$ Corr.
Borate 55 HCl 45	9,7	-1,39	2,1	600	582	24,12	0,87
	"	"	1,93	500	482	21,95	0,88
	"	"	1,74	450	432	20,78	0,84
	"	"	1,70	400	382	19,54	0,87
	"	"	1,56	360	332	18,22	0,86
	"	"	1,39	300	282	16,79	0,83

c) Variation avec la température.

Tableau III

pH = 9,7

Température	$E^{1/2}$	I_L/C	α
25°C	- 1,39	3,4	2, 5 %
0°C	- 1,39	2,1	

3°) Résultats concernant le cis 3,5 dibromocyclopentène

A) Prévague

a) Variation avec le pH

Conditions : 25°C Eau-dioxanne 50%

Tableau IV

Tampon	pH	$E^{1/2}$	I_L/C
Citrate Li 35 HCI 65	3,22	- 0,07	3,1
Citrate Li 50 HCI 50	4,75	- 0,07	3,1
Citrate Li 65 LiOH 45	7,15	- 0,1	3,1
Borate Li 75 HCI 25	10,53	- 0,1	3,1
LiOH 0,1	13	- 0,07	3,1

Conditions 0°C Eau-dioxanne 50%

Tableau V

Tampon	pH	E 1/2	I_L
Citrate Li 35 HCl 65	3,22	- 0,08	"
Citrate Li 75 HCl 25	5,48	- 0,10	3,98
Citrate Li 55 LiOH 45	7,15	- 0,15	3,95
Borate Li 75 LiOH 25	11,35	- 0,17	4,00
LiOH N/10	# 13	0	4,00

b) Influence de la hauteur de colonne de mercure

Conditions : Eau -25 Dioxanne -75, Zéro degré

Tableau VI

H	h corrigé	$\sqrt{h}$ corrigé	I_L/C	$I_L/C \sqrt{h}$
600	582	24,2	3,08	0,127
500	482	22	2,89	0,130
400	382	19,5	2,58	0,132
300	282	16,8	2,20	0,130

c) Influence de la température

On observe dans les tableaux IV et V que le calcul d'un coefficient α de température conduirait à une valeur négative n'ayant pas de sens; cela est une anomalie qui pourrait s'expliquer par le fait que l'extrapolation permettant de trouver la valeur initiale du courant n'est pas très bonne, à 25°C surtout. On peut cependant penser que le coefficient de température est faible, et correspond à une onde de diffusion.

B) Vague principale

a) Variation avec le pH

Conditions : 25°C, Eau-Dioxanne 50%

Tableau VII

Tampon	pH	$E^{1/2}$	I_L
Citrate Li 35 HCl 65	3,22	"	3,6
Citrate Li 50 HCl 50	4,75	- 1,01	"
Citrate Li 65 LiOH 45	7,15	- 1,07	3,5
Borate Li 75 HCl 25	10,53	"	3,6
LiOH N / 10	13	- 1,03	3,6

Conditions 0°C, Eau-dioxanne 50%

Tableau VIII

Tampon	pH	$E^{1/2}$	I_L
Citrate Li 35 HCl 65	3,22	- 1,06	"
Citrate Li 50 HCl 50	4,75	- 1,08	4,55
Citrate Li 65 LiOH 45	7,15	- 1,10	4,30
Borate Li 75 HCl 25	10,53	- 1,10	4,55
LiOH 0,1 N	13	"	4,40

b) Variation avec la colonne de mercure

Conditions 0°C,75° dioxanne 25% d'eau

Tableau IX

H	$h_{corrigé}$	$\sqrt{h}_{corrigé}$	I_L/C	$I/C\sqrt{h}$
600	582	24,2	5,15	0,212
500	482	22,0	4,72	0,216
400	382	19,5	4,25	0,218
300	282	16,8	3,6	0,214

c) Variation avec la température

Il faut faire la même réserve que pour la préonde, quant à la valeur de l'extrapolation au temps zéro à 25°C. La valeur de α que nous pourrions calculer n'aurait aucun sens: nous pouvons penser cependant que α est petit et correspond à une onde diffusion.

d) Variation avec la nature du solvant

Conditions : 0°C Electrolyte support LiCl 0,1 M

Tableau X

% dioxanne	$E_{1/2}$	I_L	
25 %	- 0,78	4	
50 %	- 1,07	4,55	
75 %	- 1,16	5,16	
Alcool absolu	- 1,20	5,75	0°C ClO_4Na 0,1 M

C) Comportement dans l'alcool absolu

Le cis 3,5 dibromocyclopentène est le seul isomère pour lequel nous avons fait des mesures dans l'alcool absolu comme solvant, le sel de fond étant le perchlorate de sodium 10^{-1} M.

Nous avons groupé ces résultats dans une rubrique spéciale pour montrer la façon dont varie la prévague avec le solvant.

Tableau XI

Température	Prévague		Vague	
	$E_{1/2}$	I_L/C	$E_{1/2}$	I_L/C
0°C	- 0,2	3,6	- 1,20	5,35
25°C	- 0,2	6,5	- 1,20	8,70

$$\alpha_{\text{prévague}} = \frac{6,5 - 3,6}{25 \times 3,6} = 3,2\ \%$$

$$\alpha_{\text{vague}} = \frac{8,7 - 5,35}{25 \times 5,35} = 1,75\%$$

On note de suite que le caractère cinétique de la prévague augmente. Cependant la variation en fonction de la hauteur de mercure est correcte pour une vague de diffusion.

Tableau XII

H	$h_{corrigé}$	$\sqrt{h}_{corrigé}$	I_L		$I_L / \sqrt{h}$	
650	630	25,1	8,1	11,3	0,32	0,45
600	580	24,1	7,9	10,9	0,33	0,45
550	530	23	7,6	10,7	0,33	0,46
500	480	21,9	7,3	9,8	0,33	0,45

D) Comportement du Cis 3,5 dibromocyclopentène dans l'acétonitrile

Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau XIII

Température	Prévague		α	Vague		α
	$E^{1/2}$	I_L/C		$E^{1/2}$	I_L/C	
0°C	- 0,38	6,7	1%	- 1,27	7,7	1%
25°C	- 0,38	8,2		- 1,27	9	

là encore on peut observer $I_L/C = k \sqrt{h}$ corrigé.

3°) Résultats concernant le Trans 3,5 dibromocyclopentène

Le problème de la prévague était résolu puisque nous avons montré qu'elle était due à la formation d'un sel de mercure sur la cathode, nous avons abandonné son étude. Nous avons simplement vérifié que la vague principale est identique à celle de l'isomère déjà étudié.

a) Variation avec le pH

Conditions : 0°C; Eau-dioxanne 50%

Tableau XIV

pH	1,1	2,4	4,5	5,9	6	7,3	7,6	11	11,3	12
$E_{1/2}$	-1,02	-1,05	-1,05	-1,02	-1,1	-1,08	-1,07	-1,16	-1,16	-1,16
I_L/C	4,5	"	4,35	"	4,25	4,2	4,3	4,45	4,25	

b) Variation avec la température

Nous n'avons tracé aucun polarogramme à 25°C. Mais de la courbe de cinétique d'hydrolyse du bromure, on peut déduire I_L/C (t = o) qui est de 4,5 /A/ mmole.

$$\alpha = \frac{4,5 - 4,35}{25 \times 4,35} = 0,15\%$$

Valeur un peu faible : ce qui indique encore une anomalie, comme pour le Cis 3,5 dibromocyclopentène.

c) Variation avec la colonne de mercure

Conditions : Eau-dioxanne 75% Zéro degré C

Tableau XV

H	h corrigé	$\sqrt{h}$ corrigé	I_L	$I_L/\sqrt{h}$
700	682	26,1	5,45	0,208
600	582	24,1	4,95	0,206
500	482	21,9	4,45	0,203
400	382	19,5	3,95	0,203

4°) Résultats concernant le trans 3,4 dibromocyclopentène

Conditions: Eau-dioxanne 50% Température 0°C

Tableau XVI

pH	1,1	4,5	7,3	11
I_L/C	4,1	4,5	4,20	4,1
E 1/2	"	-1,08	-1,05	-1,1

A 25°C on obtient $I_L/C = 4,3$ μA

d'où $\alpha = \frac{4,3 - 4,1}{25 \times 4,1} = 0,2\%$

Coefficient anormalement faible, comme pour les deux autres isomères.

Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude polarographique de cet isomère qui se transforme spontanément en Cis 3,5 dibromocyclopentène. Les résultats que nous possédons suffisent pour montrer l'identité des polarogrammes.

5°) Comparaison entre les 4 dihalocyclopentènes

Tableau XVII

Nature	+ E 1/2	I_L/C	n
	-1,39	3,4	2
	-1,10	4,3	2
	-1,08	4,35	2
	-1,08	4,1	2

Cis 3,5 dibromocyclopentène

Conditions : (Solvant : Eau-dioxanne) (T°C = 0°

	Vague		Vague principale	
	E 1/2	$\frac{IL}{C}$ (0)	E 1/2	$\frac{IL}{C}$ (0)
Clli 0,2 m	- 0,18 volt		- 1,069 volt	
$ClNH_4$ 0,2 m	- 0,08 volt	3,50 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$	- 1,01 volt	3,9 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$
BrNa 0,2 m	ind.	3,75 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$	- 0,93 volt	4,7 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$
ClO_3Na 0,2 m	- 0,13 volt	3,50 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$	- 1,07 volt	3,9 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$
ClO_4Na 0,2 m	- 0,09 volt	3,70 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$	- 1,10 volt	4 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$
Borate Li 0,2 m	ind.	3,6 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$	- 1,15 volt	3,7 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$
Citrate Li 0,2 m	ind.	3,8 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$	- 1,10 volt	4,1 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$
Acétate Na 0,2 m	- 0,11 volt	3,75 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$	- 1,10 volt	3,9 $\frac{\mu A}{m \text{ mole}}$

TROISIEME PARTIE

Etude du Comportement chimique des dihalocyclopentènes

I - EXPOSE THEORIQUE

Chapitre I - Généralités

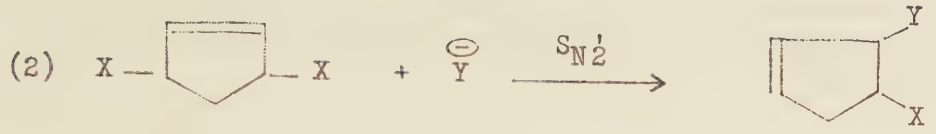
Les dihalocyclopentènes sont des halogénures de type allylique dont la remarquable mobilité de l'halogène doit se manifester par la facilité des réactions de double échange de type nucléophile; et aussi par la grande réactivité avec les organomagnésiens, permettant de nombreuses synthèses.

Cependant le problème de la réactivité chimique se complique du fait de la présence de deux halogènes sur la même molécule. Avec les produits symétriques, les deux halogènes sont en position allylique, donc également mobiles. L'attaque par un réactif nucléophile peut s'effectuer selon trois mécanismes, bien admis actuellement : S_{N1} et SN_2 ou S_{N2}'.

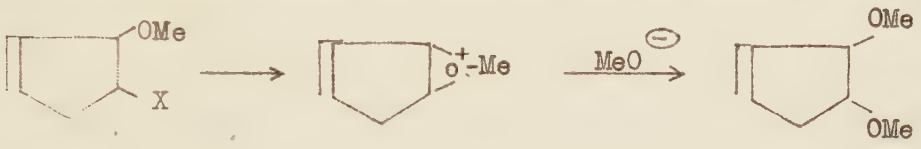
Une substitution nucléophile du type S_{N2} conduira à un produit normal tandis que les réactions de double échange du type SN_2' et S_{N1} forment des produits transposés. On aura donc les trois schémas suivants :

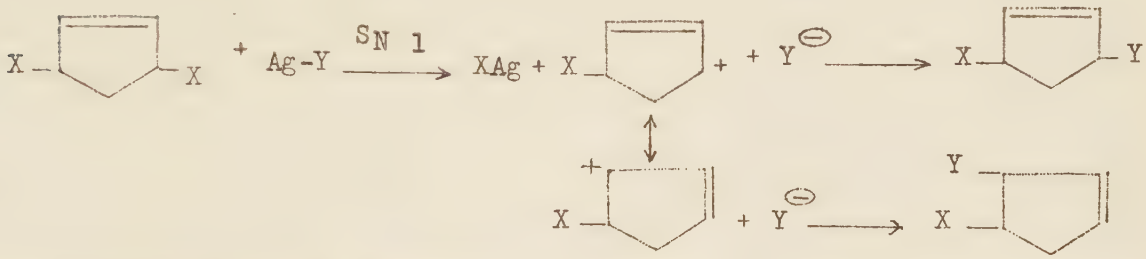
(1)

et le deuxième halogène en position allylique pourra encore donner lieu à une réaction de double échange.

(2) 

le deuxième halogène pourra alors donner lieu à une réaction s'il y a participation du groupe voisin, comme par exemple dans le cas où Y = MeO :

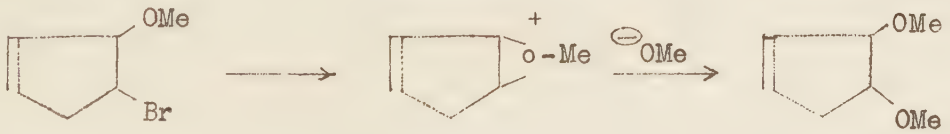




et la continuation de la réaction peut avoir lieu comme dans les deux cas précédents.

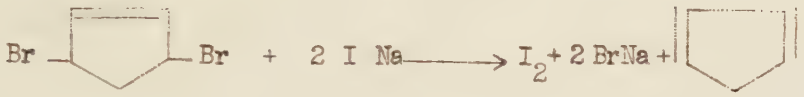
Dans le cas du trans 3,4 dibromocyclopentène, on peut attendre le genre de réaction suivante :

et s'il peut y avoir participation du groupe voisin le deuxième halogène partira facilement :

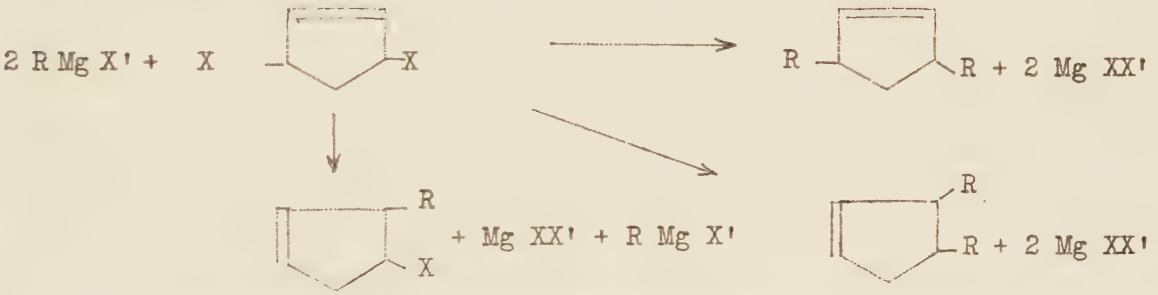


On peut donc s'attendre de façon assez générale à une mobilité comparable des deux halogènes devant les réactifs nucléophiles et cela quelle que soit la structure du dihalocyclopentène de départ. Il faut donc attendre une grande solidarité des deux halogènes, ce qui était déjà indiqué par la

polarographie, la réduction se faisant par élimination simultanée des deux halogènes; l'iodure de sodium donne lieu à une réaction d'élimination (7) avec les Bromures qui montrent bien aussi la solidarité des deux halogènes :



Avec les organo magnésiens, on pouvait s'attendre à obtenir des produits de synthèse normaux ou transposés. Enfin si la transposition a lieu lors de l'attaque du premier halogène, le second n'étant plus en position allylique peut ne plus réagir si on ne pousse pas la réaction. On s'attend donc à trouver :



Les réactifs nucléophiles que nous avons fait agir sur les dihalocyclopentènes sont l'eau, l'éthanol et le méthanol, l'acide acétique et les acétates et le benzoate d'argent. Nous exposerons les diverses réactions dans les chapitres qui suivent; nous présenterons d'abord une étude cinétique de la réaction de l'eau avec les dihalocyclopentènes, puis une étude quantitative des diverses réactions de double échange que nous avons entreprises.

Un dernier chapitre sera consacré à l'action des magnésiens que nous avons essayés avec les radicaux $R = C_2H_5$ et $R = C_6H_5$.

Chapitre II - Etude cinétique de la solvolyse des dihalocyclopentènes

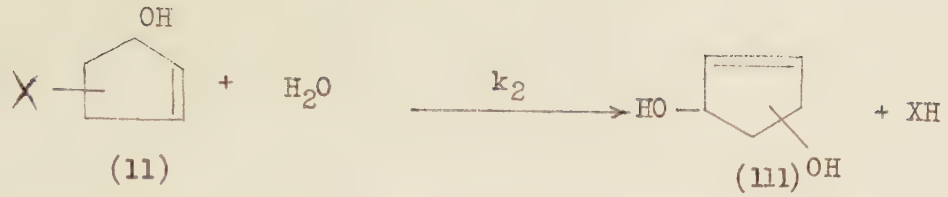
1°) Méthode d'étude de la cinétique

Deux méthodes simples s'offraient à nous pour étudier l'évolution avec le temps de la réaction de solvolyse des dihalocyclopentènes :

Soit un dosage de l'halogène minéralisé; soit un dosage du dihalocyclopentène dans la solution, par la polarographie; cela est possible parce que les courants limites des dihalocyclopentènes sont des courants de diffusion.

La vitesse de la réaction d'hydrolyse est telle que seule la seconde méthode nous a paru pratique. Le dosage de l'halogène minéralisé est rendu mal commode par le fait que le réactif de dosage (NO_3Ag $\frac{N}{10}$) réagit lui-même avec les dihalocyclopentènes présents dans la solution, très rapidement, en minéralisant l'halogène non encore hydrolysé. On pouvait en cours de cinétique extraire le dihalocyclopentène par l'éther de pétrole, et doser l'halogène minéralisé dans la phase aqueuse. Quelques essais de dosage de l'halogène minéralisé effectués à 25°C ne nous ont pas donné satisfaction; nous avons simplement observé qu'il y avait libération de deux équivalents en ion halogène.

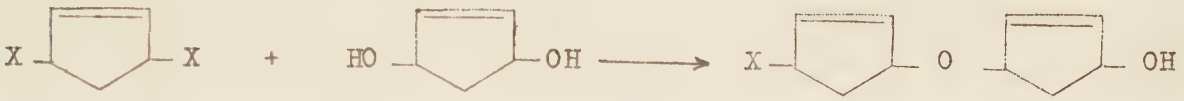
Nous nous sommes donc bornés à suivre la cinétique de disparition du dihalocyclopentène par polarographie. Cette méthode est commode, mais ne donne qu'une indication incomplète sur le mécanisme de la solvolyse. Il est probable que cette solvolyse se fait en deux étapes :

(2)  + XH

(II) (III)

Le dosage polarographique du dihalocyclopentène qui ne permet de suivre que la disparition de (I) permet seulement d'atteindre la constante de vitesse k_1, quelle que soit l'évolution ultérieure des corps (II) et (III).

La méthode de dosage par polarographie du dihalocyclopentène a l'avantage incontestable de permettre de faire une cinétique propre sur des solutions extrêmement diluées (10^{-4} à 10^{-3}M); ceci a une certaine importance, la dilution permettant de négliger les réactions secondaires du genre :



qui ont été observées dans d'autres réactions d'hydrolyses (1) et (4) et ont pu perturber les mesures cinétiques.

Avec le cis 3,5 dibromocyclopentène, nous avons étudié la solvolyse par l'alcool éthylique absolu; le dosage de l'halogène minéralisé par la solvolyse alcoolique conduit à des résultats erronés du fait de la réaction :

$$XH + EtOH \longrightarrow X\text{-}Et + H_2O \qquad (38)$$

inconvénient qui est évité par le dosage polarographique du produit de départ.

Nous nous sommes donc bornés à suivre la disparition des dihalocyclopentènes; nous ne pouvons donc présenter que des résultats partiels de la cinétique de solvolyse des dihalocyclopentènes.

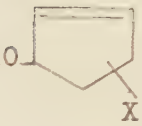
Pour des raisons de solubilité des dihalocyclopentènes la solvolyse par l'eau a été effectuée dans un solvant mixte; la phase organique était constituée par du dioxanne qui ne doit pas intervenir directement dans la réaction. La plupart des mesures sont faites en milieu tamponné.

2°) Allure probable de la courbe cinétique obtenue

On peut admettre que l'hydrolyse basique se fait en deux étapes comme nous l'avons déjà supposé pour la solvolyse neutre :

(1) + $OH^{\ominus}$ $\xrightarrow{k_1}$ + $X^{\ominus}$

(I) (II)

(2)  + $OH^{\ominus}$ $\xrightarrow{k_2}$ + $X^{\ominus}$

(II) (III)

En milieu tamponné : $|OH^{\ominus}|$ = constante, on a affaire à deux réactions du premier ordre, ou apparemment du premier ordre. La disparition de (I) doit donc se faire selon la loi :

$$\frac{d|I|}{dt} = k_1 t$$

d'où $|I| = C_o e^{-K_1 t}$ [ou Co est la concentration initiale en dihalocyclopentène]

et en passant aux logarithmes on doit observer une droite :

$$\log \frac{|I|}{Co} = -K_1 t$$

Cela doit être vérifié tout au long de la réaction quelle que soit l'évolution des composés (II) et (III), si les composés (II) et (III) ne perturbent pas la vague polarographique du produit (I).

Dans le cas où le composé (II) par exemple, donnerait une vague en polarographie, trop proche de la vague du produit initial (I) pour en être distinguée, la variation du courant avec le temps deviendrait :

$$i = i_I + i_{II} = D_I^{1/2} \, Coe^{-k_1 t} + D_{II}^{1/2} \, \frac{k_1 Co}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

La réduction de I et II se faisant avec 2 e, l'expression se simplifie en écrivant $D_I \# D_{II}$

$$i = D^{1}/2Co \left[e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \right]$$

Dans ce cas il est impossible d'observer une variation linéaire de log i en fonction du temps. On a une cinétique compliquée, qui varie avec le temps. Cette expression admet une simplification dans le cas où k_1 est négligeable devant k_2, il reste alors :

$$i = D^1/2 \quad Coe^{-k_1 t}$$

On observe encore seulement la disparition du produit (I). En résumé on peut attendre deux cas :

α) on observe une variation linéaire de log i avec le temps, parfaitement suivie tout au long de la réaction; c'est que les produits intermédiaires ne donnent pas de vague en polarographie; ou bien que la vitesse de la deuxième étape est beaucoup plus grande que celle de la première étape.

β) l'allure cinétique de la réaction varie avec le temps. Alors il faut se contenter de prendre la vitesse initiale à titre indicatif; on ne peut tirer aucune conclusion de l'ensemble de la courbe.

En travaillant en milieu tamponné on peut faire varier le pH de façon à observer la variation de la vitesse de réaction avec la concentration en ion OH^-.

3°) Résultats d'ensemble

A) Cas du Cis 3,5 dibromocyclopentène

a) Solvolyse par l'eau-dioxanne 50%

On observe bien une variation linéaire de log i en fonction du temps, tout au long de la réaction, aussi bien à 25° qu'à 0°. La pente de la droite est indépendante du pH, dans un intervalle de pH allant de 2 à 12 environ. Cependant en milieu fortement basique, la vitesse d'hydrolyse semble accrue. Aussi avons nous étudié la cinétique d'hydrolyse de ce composé en présence de soude de plus en plus concentrée : de 10^{-1}N à 8.10^{-1}N. Nous avons observé un accroissement sensible de la vitesse, et qui est approximativement proportionnel à la concentration en soude. Cet ensemble de résultat permet de penser qu'il y a superposition de deux phénomènes : une solvolyse monomoléculaire (constante k_s) et une hydrolyse alcaline (constante k_h), l'équation de la vitesse s'écrivant alors :

$$V = k_s C + k_h C \left[NaOH \right]$$

L'hydrolyse alcaline ne devient prépondérante qu'aux pH supérieurs à 12. Nous avons pu déterminer à zéro degré que $k_s \# 3$ à $4\ 10^{-3}$ min^{-1} et $k_h \# 13.10^{-3}$ min^{-1} $mole^{-1}$. Nous avons vérifié que la vitesse de solvolyse n'est pas perturbée par un grand excès d'électrolyte, quel que soit l'anion de cet électrolyte.

b) Solvolyse du cis 3,5 dibromocyclopentène par l'alcool absolu

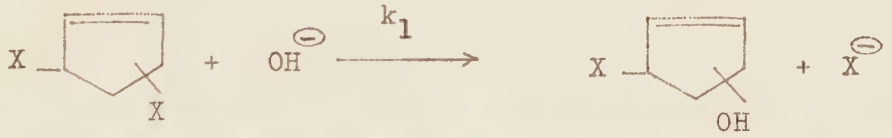
On vérifie rapidement que la réaction est du premier ordre. L'arrachement des deux halogènes est rapide; on n'observe pas de variation de l'allure cinétique avec le temps.

La constante de solvolyse à 25°C par l'alcool absolu est voisine de 10^{-3} min^{-1}; cette réaction est beaucoup moins rapide que la solvolyse par l'eau, dans le dioxanne (solvant à 50% d'eau 50% dioxanne) à zéro degré.

B) Cas du trans 3,5 dibromocyclopentène et du trans 3,4 dibromocyclopentène

Avec ces deux isomères on observe un phénomène un peu plus compliqué qu'avec l'isomère cis; on ne peut tracer une droite en portant le logarithme de i en fonction du temps; il y a une variation de l'allure cinétique de la réaction en fonction du temps.

On ne peut faire aucune hypothèse simple expliquant a priori le changement d'allure de la cinétique de la réaction. Il faut simplement admettre que pendant un temps très court en début de réaction, on observe bien la cinétique de la réaction de départ du premier halogène :



dont la vitesse est exprimée par la pente de la tangente à l'origine de la courbe $i = f(t)$; nous avons cherché à évaluer cette vitesse à l'origine, à titre simplement indicatif.

On peut exprimer la constante k_1 de la première réaction d'après la relation :

$$Vo = k_1 Co \qquad \text{ou} \qquad k_1 = \frac{Vo}{Co}$$

On peut atteindre Vo comme étant la pente de la tangente à l'origine de la courbe i = f (t); ensuite en tirer k_1 en divisant Vo par la concentration Co qui est connue.

Mais on peut atteindre directement k_1, puisqu'on a au voisinage de l'origine :

$$\log i = -k_1 t + C^{te}$$

$$\frac{d \log i}{dt} = k_1$$

k_1 est donc la pente de la courbe log i = f(t) au voisinage de l'origine.

Les constantes k de réaction du premier ordre que l'on obtient ainsi pour les isomères trans 3,5 dibromocyclopentène, et trans 3,4 dibromocyclopentène, sont indépendantes du pH dans un domaine allant de pH = 2 à pH = 12 en milieu fortement basique, la constante k croît considérablement avec la concentration en soude.

c) Cas du Trans 3,5 dichlorocyclopentène

Nous nous sommes contentés dans ce cas là de vérifier que la réaction est du premier ordre. A 25°, dans un intervalle de pH allant de 2 à 12, on observe bien la relation :

$$\log i = - kt + C^{te}$$

Tableau

Valeur des constantes k de solvolyse

Unités : min^{-1}

	Eau 50% dioxanne 50%		Alcool
	0°C	25°C	25°C
Cis 3,5 DBC	$4,5\ 10^{-3}$	$6,10^{-2}$	1×10^{-3}
Trans 3,5 DBC	$1,6\ 10^{-2}$	$1,8\ 10^{-1}$	-
Trans 3,4 DBC	$2,2\ 10^{-2}$	$1,8\ 10^{-1}$	-
Trans 3,5 DCC		$4,5\ 10^{-3}$	-

4°) Discussion des résultats d'ensemble

On observe pour chacun des trois dibromo cyclopentènes isomères une cinétique d'hydrolyse présentant un point commun : une constante de vitesse indépendante du pH dans un intervalle de pH allant de 2 à 12.

Mais il faut expliquer la différence dans l'allure générale de la cinétique; celle-ci étant indépendante du temps pour l'isomère Cis, et variant avec le temps pour les isomères trans.

On pourrait admettre que le produit primaire de la réaction est une bromhydrine. Dans le cas d'une hydrolyse basique, il y a inversion de la configuration sur le carbone où porte l'attaque de l'hydroxyle; dans le cas d'une solvolyse neutre, l'attaque se faisant par des molécules d'eau, il n'est pas improbable qu'il y ait aussi inversion de la configuration sur le carbone attaqué.

Alors le produit primaire de l'hydrolyse de l'isomère Cis est une bromhydrine trans; la seconde étape peut se faire avec assistance de l'hydroxyle Trans, et sera donc fortement accélérée. C'est alors la première étape la plus lente qui impose son allure ($k_1 \ll k_2$).

Lors de l'hydrolyse des isomères trans, les bromhydrines primaires ont la configuration Cis; il ne peut pas y avoir d'accélération par effet du groupe voisin durant la seconde étape : la courbe cinétique est compliquée, difficile à exploiter, pendant toute la durée de la réaction. ($k_2 \simeq k_1$).

L'hypothèse que nous venons de formuler ci-dessus, et les conséquences qui en découlent ne sont pas improbables. Ce n'est probablement pas l'existence d'une vague du produit intermédiaire seulement qui trouble la cinétique : les vagues seraient peu différentes pour les isomères Cis et Trans.

Il reste à comprendre pourquoi le Cis 3,5 dibromocyclopentène s'hydrolyse plus lentement que les isomères Trans; la facilité d'accès du réactif ferait attendre un effet contraire. On peut imaginer, que le départ du premier atome de brome est favorisé par la présence en position trans d'un second atome d'halogène. Il faut pour cela faire l'hypothèse que le second atome de brome est un "groupe voisin" susceptible d'avoir un effet "d'assistance" bien que cela n'ait pas encore été clairement démontré, sur des exemples simples de solvolyses. Aussi ne faut-il pas accorder à cette hypothèse

d'autre importance que celle d'une simple remarque; Cela permettrait cependant de comprendre comment les résultats expérimentaux sont en contradiction avec ce que l'on pouvait attendre à priori.

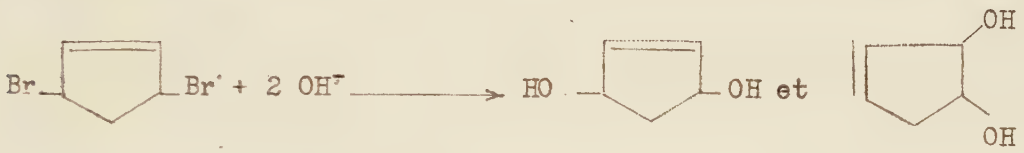
Il faut noter cependant l'exemple de la solvolyse du dibromobutane par l'acétate d'argent (42) (43) où les auteurs admettent l'existence d'un pont bromonium intermédiaire.

Chapitre III - Réactions de double échange

1°) Essais de solvolyse par l'eau

a) Action de l'eau pure

Les premiers essais de réaction de double échange que nous avons essayés ont porté sur les isomères 3,5 dibromocyclopentènes où nous avons essayé de substituer les bromes par des hydroxyles selon le schéma :



Cette réaction est forcément hétérogène, les dibromocyclopentènes étant pratiquement insolubles dans l'eau. Nous avions tamponné le milieu aqueux par un sel basique tel que phosphate trisodique, phosphate disodique, le carbonate ou le carbonate acide de sodium. On observe l'évolution de la réaction par dosage de brome minéralisé; lorsque 75 à 80% du brome est minéralisé, la réaction n'évolue plus. C'est que probablement les 25% qui restent sont retenus dans la masse de polymères qui se forment toujours pendant l'hydrolyse.

Dans tous ces essais, l'isolement des produits de réaction, à l'état pur, a échoué. On arrive à isoler avec un rendement de 4 à 5% un produit brut contenant probablement du cyclopentène diol. Ce produit brut colore le nitrate de Cerium et d'Ammonium en rouge et absorbe le brome.

Le spectre infra-rouge présente les bandes suivantes :

3300	cm^{-1}	des hydroxyles
1580 à 1590	cm^{-1}	éthylénique dans un petit cycle
1700	cm^{-1}	Carbonyle.

Après hydrogénation sur Nickel de Raney, les bandes C=O et -OH subsistent dans le spectre du produit hydrogèné (à 1730 cm^{-1} et 3300 cm^{-1}); de plus le spectre Ultra-violet montre clairement la présence d'un carbonyle; le λ max observé à 304 m μ correspond à peu près au λ max de la cyclopentanone avec un léger effet bathochrome. Nous n'avons pas réussi à isoler dans ce cas là, la 2,4 dinitro phénylhydrazone de la cyclopentanone.

b) Action de l'eau-dioxanne et de l'eau acide formique

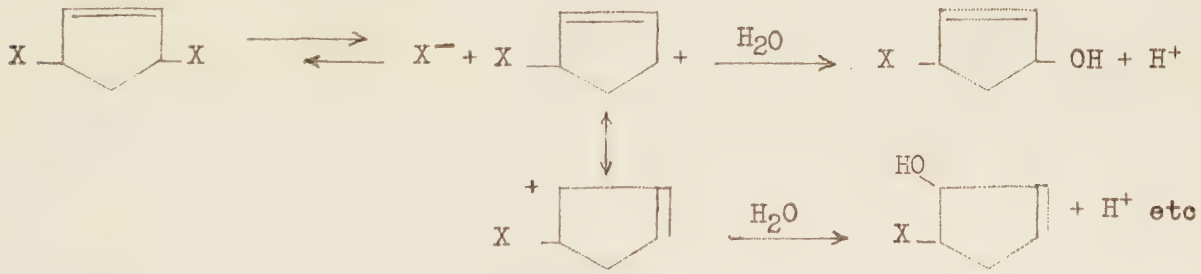
L'étude cinétique montre que la solvolyse en milieu neutre ou en milieu acide se fait aussi bien que l'hydrolyse alcaline; nous avons donc essayé de faire la solvolyse du Cis 3,5 dibromocyclopentène dans l'eau-dioxanne; celle du 3,5 dichlorocyclopentène dans l'acide formique à 5% d'eau. Cela permettait de réaliser une réaction en milieu homogène; nous pensions de plus que la quantité de goudrons serait diminuée.

Cependant il ne nous a pas été possible d'isoler de cyclopentène diol à l'état pur. Nous aboutissions toujours à un résidu huileux dont le spectre infra-rouge montre la présence de bande OH (3300 cm^{-1}) et de bande carbonyle (1700-1720 cm^{-1}) ainsi que celle d'une double liaison (1590 cm^{-1}). Il a été impossible d'isoler un bon dérivé de la fonction alcool ou de la fonction cétone présentes dans le mélange.

c) Mécanisme de la réaction

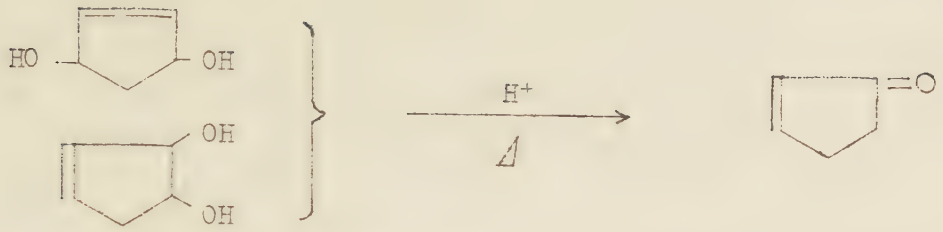
On peut supposer que l'hydrolyse alcaline est une substitution nucléophile d'ordre deux conduisant au cyclopentène diol symétrique.

la solvolyse étant une réaction S_N, conduira assez probablement à un mélange d' α -glycol et de β -glycol

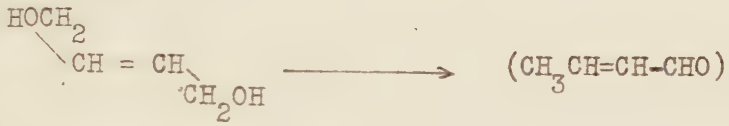


On peut s'attendre au mélange de ces deux glycols.

Mais de PUY (22) a montré que par simple chauffage en milieu acide, ces deux glycols se déshydratent en conduisant à la cyclopentènone :



Monsieur PREVOST (23) avait montré que la déshydratation de certains glycols éthyléniques (forme trans) se faisait en formant l'aldéhyde $\alpha-\beta$ éthylénique correspondant :



ce qui est un cas tout à fait analogue.

Il n'y a donc là rien d'étonnant à ce qu'on observe la formation de cyclopentènone et par hydrogénation de cyclopentanone.

On pourrait s'attendre à deux isomères de position pour la cyclopentènone :

La cyclopentènone (II) a été mentionnée deux fois seulement dans la littérature (37) et (41); les données infra-rouges que nous possédions ne nous ont pas permis d'identifier la cyclopentènone que l'on obtient. Mais la formule (I) semble la plus probable. Cependant la position des bandes infra-rouges des liaisons C=C et C=O correspondent à la cétone (II) selon ALDER et FLOCK (37).

2°) Essai de solvolyse par l'alcool

a) Mode de réaction

Nous avons fait agir l'éthanol et le méthanol anhydre sur les 3,5 dibromocyclopentènes et le méthanol anhydre sur le 3,5 dichlorocyclopentène; dans chaque cas l'alcool sert de solvant.

La polarographie nous a montré que la réaction de solvolyse est assez rapide pour n'avoir pas besoin de prendre l'éthylate ou le méthylate de sodium; l'alcool suffit pour substituer l'halogène. Avec les dibromures nous avons effectué la réaction à température ordinaire; avec le dichlorure nous avons porté le mélange réactionnel à l'ébullition (66°C).

b) Action de l'alcool éthylique sur les dibromocyclopentènes

Nous avons réalisé la réaction simplement en diluant le dibromocyclopentène dans l'alcool absolu. On peut suivre l'évolution de la réaction par dosage polarographique des bromures allyliques.

Après la réaction nous avons neutralisé HBr formé par CO_3Na_2 solide. Nous avons fait sur le mélange réactionnel une hydrogénation catalytique sur nickel de Raney. Après toutes ces opérations on recueille une fraction bouillant entre 32.36°C/2 mm de Hg. Le rendement est de 5% par rapport aux bromures de départ.

La chromatographie en phase vapeur montre qu'il y a deux constituants voisins dans la fraction recueillie. On observe par chromatographie la présence des deux mêmes constituants que l'on parte du cis 3,5 dibromocyclopentène ou de l'isomère trans.

L'analyse correspond à peu près à la formule : $C_9H_{18}O_2$

théorie	C% = 68,31 H% = 11,47	trouvé	C% = 68,67 H% = 11,65

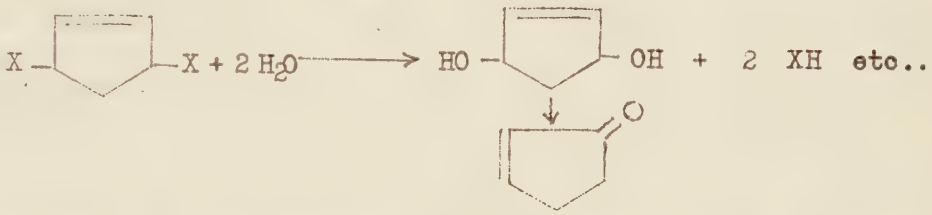
Le spectre infra-rouge de cette fraction présente uniquement la bande large de 1080 cm^{-1} à 1120 cm^{-1} caractéristique des éther-oxydes, en dehors des bandes du squelette carboné.

On peut donc avoir obtenu un mélange des deux isomères :

c) Action du méthanol sur les dibromo et dichlorocyclopentènes

Les 3,5 dibromocyclopentènes dissous dans le méthanol échangent, à froid, leurs bromes contre des groupes méthoxy. Le 3,5 dichlorocyclopentène donne lieu à la même réaction; mais on est obligé de porter la solution à l'ébullition pour l'effectuer dans un temps convenable. On ne neutralise pas l'acide halohydrique formé afin d'éviter des réactifs basiques dans la solution; cependant cela présente un léger inconvénient. L'hydracide libéré estérifie l'alcool en formant de l'eau qui attaque rapidement le dihalocyclopentène :

$$2\ XH + 2\ MeOH \longrightarrow 2\ Me\ X + 2\ H_2O$$



Ce qui explique que l'on observe toujours la présence de cyclopentènone dans les diméthoxycyclopentènes formés; les spectres infra-rougesdes diméthoxy cyclopentènes présentent toujours une faible bande C=O à 1720 cm^{-1}

α) Diméthoxycyclopentènes

On obtient dans tous les cas un produit bouillant à 70-72°C 20 mmHg avec un rendement de 60% par rapport à l'halogénure de départ.

On trouvera les constantes du diméthoxycyclopentène ainsi que les résultats de l'analyse dans l'appendice expérimental.

Le spectre infra-rouge de ce produit présente les bandes que l'on attribue aux groupements éther-oxydes : une bande large et intense à 1030 cm^{-1} avec de part et d'autre deux bandes de moyenne intensité à 1015 et à 1130 cm^{-1} La double liaison donne une bande à 1624 cm^{-1} qui sort difficilement en I.R. mais que l'on observe très bien en Raman. Cela est une indication sur la symétrie de la molécule, et qui fait penser que l'on a affaire à l'un des composés suivants :

cis trans

ou aux deux à la fois.

La chromatographie en phase gazeuse montre qu'il y a deux composés en quantités à peu près égales dans la fraction diméthoxycyclopentène obtenue à partir des cis et trans 3,5 dibromocyclopentènes; les deux mêmes composés se trouvent dans la fraction provenant de l'alcoolyse du dichlorocyclopentène, mais un troisième pic indique la présence d'un 3ème isomère probablement le trans 3,4 diméthoxycyclopentène ces trois isomères sont présents en quantités à peu près égales dans le mélange.

β) Diméthoxycyclopentane

Pour confirmer la structure des produits d'alcoolyse des dibromures, nous les avons soumis à l'hydrogénation catalytique sur Nickel de Raney, L'absorption d'hydrogène est rapide et constitue un dosage de double liaison confirmant la formule $C_7H_{12}O_2$. Le rendement de l'hydrogénation est 66%.

Voir les constantes pour le diméthoxycyclopentane et les résultats d'analyse dans l'appendice expérimental.

Nota : On observe dans le spectre I.R. du diméthoxycyclopentane une bande carbonyle à 1750 cm^{-1}, aiguë et peu intense. Cette bande peut être attribuée à la cyclopentanone comme on l'a montré :

1°) en traçant un spectre ultra-violet

λ max = 300 m μ /cyclohexane avec une structure fine caractéristique.

2°) en précipitant le 2,4 DNPH PF = 141,5° - 142°C.

La cyclopentanone provient de l'action des traces d'eau formées au cours de l'alcoolyse, comme on l'a signalé plus haut.

d) Mécanisme de la réaction d'alcoolyse

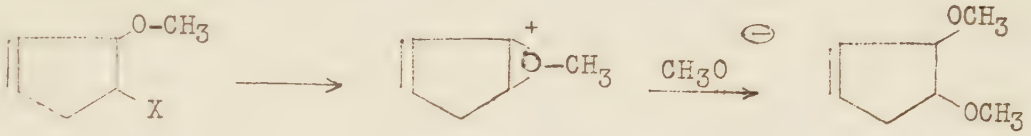
C'est une réaction purement solvolytique puisque nous avons évité les réactifs basiques. Il faut donc penser à un mécanisme, S_{N1}.

cette étape de dissociation étant déterminante.

Le carbocation formé peut ensuite conduire à deux sortes de composés, la synionie prévoit que ce cation peut être considéré comme un ion tripolaire :

et selon le lieu d'attaque du carbanion $CH_3O^{\ominus}$ ou $C_2H_5O^{\ominus}$ on obtiendra : (I) ou (II)

Le deuxième halogène reste allylique dans la forme (I); il est donc assez mobile pour être substitué par CH_3O-, avec ou sans transposition allylique. Dans la forme (II) l'halogène est rendu mobile par la participation du groupe voisin :



On aboutit finalement à un diméthoxycyclopentène.

3°) Action des sels alcalins, des sels d'argent et des acides

a) Résultats bibliographiques

Plusieurs essais de substitution nucléophiles ont été tentés sur le cis et le trans 3,5 dibromocyclopentènes. BLOMQUIST et MAYES (24) ont fait réagir l'acétate de potassium sur le cis 3,5 dibromocyclopentène et l'acétate d'argent sur l'isomère trans. OWEN et SMITH (25) ont repris l'action des acétates sur les dibromocyclopentènes et ont montré qu'il y a toujours 63% de transposition allylique au moins. Les diacétines qu'ils mentionnent sont identiques à celles indiquées par BLOMQUIST. D'autre part, PREVOST et GAONI (26) ont fait agir le benzoate d'argent sur les cis et trans dibromocyclopentènes et ont obtenu les dibenzoates des cyclopentène diol-3,5 et cyclopentène diol -3,4.

Nous n'avons repris aucune de ces réactions sur les dibromocyclopentènes; nous nous sommes contentés de les réaliser sur le dichlorocyclopentène qui est nouveau; cela confirmait tout d'abord la structure allylique du dichlorure. Enfin nous espérions que le remplacement de l'atome de brome

par l'atome de chlore entrainerait une augmentation notable des rendements.

b) Action de l'Acétate de Potassium sur le dichlorocyclopentène

Ce travail a été modelé sur celui que BLOMQUIST a effectué sur le cis 3,5 dibromocyclopentène. On obtient avec un rendement de 40% par rapport aux dichlorures de départ une diacétine identique à celle que BLOMQUIST a signalée. Le rendement est un peu inférieur à celui que BLOMQUIST annonçait : 40% au lieu de 50%; mais il est probable qu'on peut améliorer ce rendement.

On trouvera les constantes de la diacétine comparées à celles indiquées par BLOMQUIST dans l'appendice expérimental.

Cette diacétine correspond bien à la formule $C_9H_{12}O_4$ d'après l'analyse élémentaire (voir appendice expérimental).

On est donc bien certain d'avoir obtenu une diacétine, et celle-ci parait identique à celle qu'avait déjà mentionnée BLOMQUIST, c'est-à-dire qu'elle doit en fait être considérée comme un mélange des deux isomères (I) et (II).

(I)

et

(II)

d'après les travaux de OWEN et SMITH.

La chromatographie en phase gazeuse sur polyéthylène glycol à 180°C indique bien la présence de deux isomères dans les proportions de 15% et 85%.

c) Action de l'acétate d'argent

On obtient une diacétine légèrement colorée en jaune dont le point d'ébullition est 104°C / 15 mm Hg.

Le spectre infra-rouge est identique à celui de la diacétine déjà obtenue par action de l'acétate de Potassium.

Fréquence	Indications
1230 cm^{-1}	caractérise les acétates
1620 cm^{-1} (I.R.)	double liaison éthylénique
1740 cm^{-1}	Carbonyle, ester

Evidemment, toutes les autres bandes du squelette carboné coïncident exactement.

La chromatographie en phase gazeuse effectuée permet d'affirmer que l'on a affaire aux deux isomères mentionnées ci-dessus. Leur proportion est un peu différente : 45% et 55% environ.

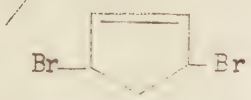
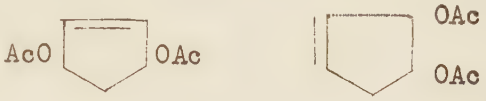
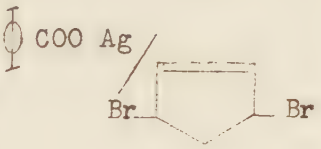
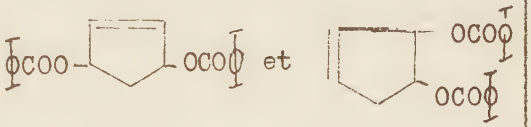
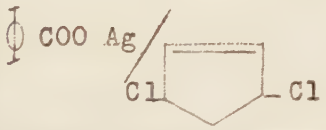
Le rendement par rapport au dichlorure de départ est de 20% (alors que BLOMQUIST annonce 8% avec les dibromures).

b) Action de l'Acide acétique

Nous avons essayé de réaliser une réaction solvolytique analogue à la méthanolyse du dichlorocyclopentène. On réalise la réaction en faisant bouillir une solution de dichlorocyclopentène dans l'acide acétique glacial. On obtient une fraction légèrement colorée en jaune qui distille à 45°C-50°C / 0,1 mm Hg dont le point d'ébullition est 104°C/ 15 mm Hg. Elle présente un spectre infra-rouge et un chromatogramme identique à ceux des diacétines déjà identifiées.

Le rendement de la réaction est de 50% environ, par rapport au dichlorocyclopentène qui a réagi.

Tableau

Réactifs	Rendements	Produits obtenus
AcOK 	50 %	
AcOK	40 %	idem
AcOAg	8 %	idem
AcOAg	20 %	idem
AcOH	50 %	idem
		
	10 %	

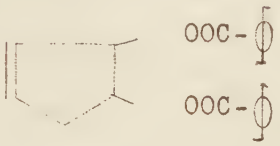
e) Action du benzoate d'argent

Nous avons réalisé cette réaction dans des conditions identiques à celles indiquées par GAONI (26) et avons observé les résultats suivants : formation d'un produit cristallisé fondant à 120-121°C (au microscope). Le spectre infra-rouge présente les bandes mentionnées par GAONI dans le dibenzoate de cyclopentènediol.

Ce produit est identique à l'isomère fondant à 121°C mentionné par GAONI pour lequel il a démontré la structure :

Nous n'avons pas réussi à isoler l'autre isomère (PF = 66°C) que GOANI a observé et qui serait le composé :

trans



(PF = 66 °C)

Mais nous avons observé la formation d'acide benzoïque, ce qui indiquerait un arrachement de ClH :

Le rendement en dibenzoate (PF = 121°C) par rapport au dichlorure de départ est 30 % environ.

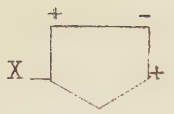
f) Mécanisme de réaction

Les réactions de double échange que nous avons effectuées se classent en deux catégories :

1) Réactions du type S_{N1} (sels d'argent, et solvolyse par AcOH) pour lesquelles le mécanisme est :

l'arrachement de l'halogène étant facilité par le solvant, ou par l'approche d'un atome d'argent. Ainsi on a probablement :

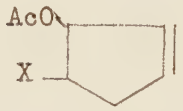
Le carbocation formé peut être considéré comme un ion tripolaire



sur lequel viendra se fixer $AcO^{\ominus}$ en formant (I) ou (II)

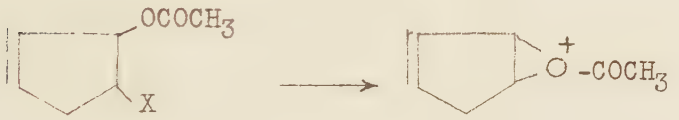
(I)

ou



(II)

la forme (II) possède un halogène, rendu mobile par participation du groupe voisin : cette participation se fait probablement par l'intermédiaire d'un ion cyclique :



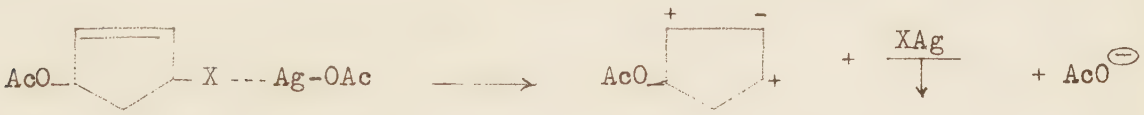
(III)

(IV)

On peut imaginer aussi bien l'intermédiaire cyclique (IV) :

(IV)

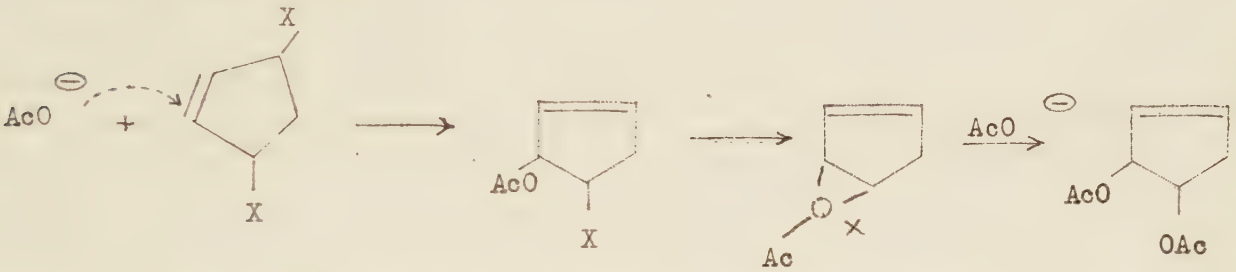
Le chloro-acétine (I) possède un halogène allylique qui est assez mobile pour continuer la réaction de la facon suivante :



Ce qui peut conduire à un produit normal par rapport au dichlorure de départ, ou a un produit transposé.

2) Réactions du type S_{N_2} ; c'est le genre de réaction que l'on attend de l'acétate de potassium; une attaque S_{N2} devrait conserver la configuration du dichlorure de départ :

Mais on a observé qu'il y avait transposition, ce qui s'explique par une attaque S_{N2} :



Dans tous les cas on a observé le départ des deux halogènes.

Chapitre IV - Action des Organomagnésiens

1°) Réaction avec les Dibromocyclopentènes

a) Renseignements bibliographiques

L'action des organomagnésiens sur les cis et trans 3,5 dibromocyclopentènes a été effectuée par RIED et YOST (27) d'une part et par G. BARBER et ENGLISH (28) d'autre part. RIED et YOST notent avec les bromures de s. butyl magnésium et de n. propyl magnésium une réaction exothermique avec formation de goudrons. Ils observent qu'en abaissant la température on diminue la quantité de goudrons formés; mais on retrouve alors une plus grande partie de dibromocyclopentène de départ. Ces auteurs sont peu prodigues sur les détails expérimentaux.

BARBER et ENGLISH exposent beaucoup mieux les travaux qu'ils ont effectués; ils ont fait agir le bromure d'éthyl magnésium sur les cis et trans dibromocyclopentènes par addition directe et addition inverse. Après addition totale ils agitent la solution pendant une vingtaine d'heures, à température ordinaire; ces auteurs obtiennent ainsi :

α) une quantité notable de goudrons

β) du diethyl cyclopentène

γ) du bromo-éthyl cyclopentène

Ils ont obtenu les rendements suivants :

	Diéthylcyclopentène	Bromoéthylcyclopentène
à partir du Cis 3,5 DBC	10 %	15 %
à partir du Trans 3,5 DBC	10 %	20 %

b) Action du bromure d'éthyl magnésium sur le Cis 3,5 dibromocyclopentène

Nous avons entrepris l'essai de réaction du Cis 3,5 dibromocyclopentène sur le bromure d'éthyl magnésium. Nous avons évité un excès de magnésium susceptible de réduire le dibromure en cyclopentadiène comme le fait le mercure. Nous avons pris les précautions spéciales que BARBER indiquait dans sa publication.

Nous avons obtenu uniquement le bromo éthyl cyclopentène signalé par BARBER et dont les constantes sont :

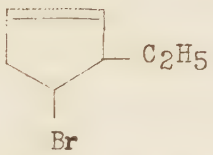
	trouvé	selon Barber et English
Eb	51-52° 15 mm	50° 12 mmHg
d_{20}	"	1,2661
n_D^{20}	1,434	1,4880
RM	"	RM = 39,8

L'analyse élémentaire est :

	I	II		
trouvé	C = 48,31	48,19	théorie	C = 48,02
	H = 6,49	6,23		H = 6,33
	Br = "	"		Br = 45,65

I : addition directe ; II : addition inverse.

Il s'agit donc bien probablement de l'éthyl 3-bromo 4 cyclopentène



qui peut se former par transposition allylique lors de l'attaque du premier brome par le bromure d'éthyl magnésium.

Nous avons obtenu ce produit avec un rendement d'environ 10 % et seulement accompagné de goudrons, nous n'avons pas pu améliorer le rendement en reprenant la réaction. Ces résultats peu encourageants nous ont fait abandonner cette réaction.

c) Action du bromure d'éthyl magnésium sur le 3,5 dichlorocyclopentène

Nous avons repris la réaction ci-dessus en remplaçant le dibromure par un dichlorure, en espérant augmenter le rendement en produits de synthèse.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence les produits de synthèse. Le seul produit de réaction que nous ayons su identifier est le cyclopentadiène (dont le spectre ultra-violet est caractéristique avec un maximum principal λ_{max} = 239 mμ ; ε = 3000). Nous avons essayé de réaliser cette réaction plusieurs fois, sans plus de succès; nous obtenions toujours du cyclopentadiène à côté d'une faible quantité de produitsnon identifiés et d'une masse importante de goudrons. La fraction liquide obtenue peut contenir les produits suivants :

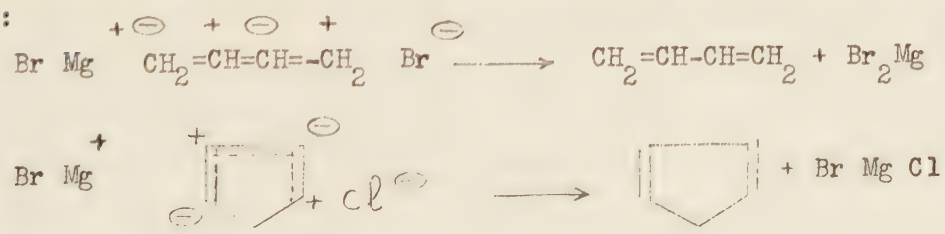
Il est certain qu'elle contient encore du chlore.

La formation de cyclopentadiène (bien qu'on ait évité toute trace de Mg métallique) peut s'expliquer aisément. Des cas analogues (39) ont été cités dans la littérature : celui 1,4 dichlorobutène (29,30) (39) qui avec C_3H_7MgBr et C_4H_9MgBr donne du butadiène à côté du produit de synthèse; celui du 1,4 dibromobutène (cis ou trans) qui avec C_6H_5MgBr, C_2H_5MgBr, $C_6H_5-Ch_2MgBr$, donne du butadiène (31). On peut admettre (31) qu'il y a échange fonctionnel entre l'organomagnésien et l'halogémure allylique :

$$R\,Mg\,Br + Br\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}Br \longrightarrow R\text{-}Br + BrMg\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}Br \quad (I)$$

ou

Ensuite les produits (I) ou (I') peuvent s'ioniser de la façon suivante :



en conduisant au cyclopentadiène ou au butadiène.

Comme corrolaire de l'échange fonctionnel, nous devons attendre la réaction de dédoublement du radical R de l'organomagnésien ou une réaction de dismutation.

Avec R = C_2H_5 on aurait dû obtenir à côté du cyclopentadiène du butane de l'éthane ou de l'éthylène; ces composés étant volatils, nous ne les avons pas retrouvés dans les produits de réactions. Aussi avons nous repris l'expérience avec R = C_6H_5 de façon à former le diphényle facile à caractériser.

d) Action du bromure de phényl magnésium sur le 3,5 dichlorocyclopentène

Nous avons fait réagir le bromure de phényl magnésium sur du dichlorocyclopentène mis en solution diluée dans l'éther anhydre.

Après hydrolyse du mélange réactionnel, on obtient :

1°) du diphényle PF = 69°C
2°) une fraction distillable contenant un peu de dichlorocyclopentène n'ayant pas réagi.
3°) Un résidu visqueux impossible à distiller ou à faire cristalliser.

Sur un essai à blanc nous avons déterminé la quantité de diphényle due à la réaction de WURTZ; il se forme ainsi 0,13 gr de diphényle pour 30 cc de solution de bromure de phénylmagnésium, ce qui représente 1/20 du volume total. Donc au total le diphényle dû à la réaction de WURTZ ne doit pas excéder 3 grammes. Or, nous avons obtenu 17 gr. de diphényle. Ce qui est bien la preuve de la réaction de double échange. C'est la preuve aussi que la réaction de double échange, avec formation de cyclopentadiène, atteint au moins 30 % de la substance en réaction.

II - APPENDICE EXPERIMENTAL

Chapitre I - Etude cinétique de la solvolyse

1°) Tracé des courbes C = f (t)

Nous avons suivi l'évolution de la réaction de solvolyse des dibromo et dichloro cyclopentènes au moyen de la polarographie. Dans le cas où la réaction était suffisamment lente, nous tracions des polarogrammes à intervalles de temps égaux. Dans le cas où la réaction était extrêmement rapide (à 25°C pour les dibromocyclopentènes), nous tracions directement la courbe I = f (t) grâce au système enregistreur du polarographe Radiometer PO_3 : il suffisait de fixer le potentiomètre à une valeur convenable du potentiel pour mesurer le courant limite, et laisser dérouler le papier enregistreur. L'enregistrement complet d'une courbe I = f (t) demande environ 20 mm à 25°C, après quoi la réaction est pratiquement terminée, dans l'eau-dioxanne 50 %.

Des courbes I = f (t) ou plutôt $\log \frac{I}{I_o} = -kt$ nous avons pu tirer les valeurs des constantes de vitesse k. Ce sont ces valeurs que nous portons dans les tableaux ci-dessous.

2°) Cis 3,5 dibromocyclopentène

a) Variation avec le pH

Conditions : Eau-dioxanne 50 %

Unités : min^{-1}

pH \ θ	0°C	25°C
3,22	$4,83\ 10^{-3}$	$5,78\ 10^{-2}$
5,48	$4,35\ 10^{-3}$	$6,10\ 10^{-2}$
7,15	$4,22\ 10^{-3}$	$6,20\ 10^{-2}$
10,35	$4,45\ 10^{-3}$	$5,95\ 10^{-2}$
13	$5,0\ 10^{-3}$	$6,08\ 10^{-2}$

b) Variation avec concentration en soude

Conditions : Eau-dioxanne 50 % T : 0°C

Cond. Init. NaOH	0,2	0,4	0,6	0,8	N
10^{-3} M	4,9	8,3	9,5	13	10^{-3} min^{-1}
M 2.10^{-3}	5,1	8,0	10,5	14	10^{-3} min^{-1}

En portant en abscisse les concentrations en soude et en ordonnée les valeurs de k on peut tracer le diagramme représentant :

$$10^3 \frac{V}{C} = k_s + k_h [NaOH]$$

qui est effectivement assez voisine d'une droite, et dont l'ordonnée à l'origine donne ks constante de vitesse de la réaction de solvolyse; et la pente donne k_h constante de vitesse de l'hydrolyse alcaline, qui s'exprime en min^{-1} mol^{-1}.

c) Influence d'un électrolyte

Conditions | Solvant : eau-dioxanne 50 % cc initiale : 10^{-3} M/l
T = 0°C cc électrolyte : 10^{-1} M/l

Electrolyte	Constante de vitesse
ClLi	3,9 10^{-3} min^{-1}
BrNa	3,8 10^{-3} min^{-1}
ClO_3Na	3,7 10^{-3} min^{-1}
ClO_4Na	4,4 10^{-3} min^{-1}

d) Alcoolyse

Conditions | Solvant : Ethanol
T°C = 25°C Electrolyte support : ClO_4Na 10^{-1}N

Conc. initiale	K (25°C) en min^{-1}
10^{-3}	$9,8.10^{-4}$
2.10^{-3}	$10,2.10^{-4}$
3.10^{-3}	$10,6.10^{-4}$

3°) Trans 3,5 Dibromocyclopentène

La courbe Log I = f (t) que l'on obtient avec cet isomère ne correspond pas simplement à la disparition du bromure de départ; mais un phénomène plus compliqué entraine une variation de la cinétique avec le temps. Nous nous sommes donc bornés à évaluer les vitesses initiales aux différents pH. On observe dans le tableau ci-dessous que la vitesse initiale de la solvolyse du trans 3,5 dibromocyclopentène est indépendante du pH, jusqu'à pH = 12 environ :

Conditions : Eau-dioxanne 50 % ; température 0°C

pH	2,3	6	7,4	9,2	11	12
$10^2 k_o$	1,63	1,67	1,75	1,48	1,60	2,25

Unités : min^{-1}

Nous avons déterminé k_o, la constante de vitesse au temps zéro en traçant la courbe Log I = f (t) et en prenant la pente de la tangente à l'origine; cette valeur de k_o n'a pas de signification profonde; nous ne l'avons portée ci-dessus qu'à titre indicatif. Pour un pH supérieur à 12 la vitesse initiale de la réaction croît avec la concentration en soude.

Conditions : Eau-dioxanne 60 % ; T° = 0°C

NaOH	0,2	0,4	0,6	0,8	N
$10^2 k_o$	2,24	3,9	11	12	

Unités : min^{-1}

4°) Trans 3,4 Dibromocyclopentène

Dans ce cas encore la courbe Log I = f (t) montre que la cinétique n'est pas constante dans le temps. On se contente donc de déterminer la constante de vitesse initiale, comme dans le paragraphe précédent :

Conditions : Eau-dioxanne 50 % ; T° = 0°C

pH	2,6	6	7,6	11
$10^2 k_o$	2,1	2,1	2,3	2,4

Unités : min^{-1}

5°) 3,5 dichlorocyclopentène

Les résultats sont tout à fait analogues à ceux obtenus avec les dibromures. Dans le cas présent, nous nous sommes contentés d'ébaucher une étude cinétique de la solvolyse : c'est une réaction du premier ordre, dans l'intervalle de pH allant de 7 à 11,5.

pH	10^3 k (en min^{-1})
7,35	4,14
9,70	4,14
10,5	4,37
11,22	4,37
11,42	4,83
12,2	8,7

Conditions : Eau-dioxanne 50 % 25°C

Au delà de pH = 11 la vitesse croît considérablement avec la concentration en OH^- semble-t-il.

Nous nous sommes bornés à montrer l'analogie avec les dibromures.

Chapitre II - Réactions de double échange

1°) Hydrolyse

a) Hydrolyse alcaline du 3,5 dibromocyclopentène

On secoue le dibromocyclopentène en présence d'une solution aqueuse d'un sel basique tel que le phosphate trisodique ou le phosphate disodique, le carbonate ou le carbonate acide de sodium. Lorsque 75 % environ du brome est minéralisé la réaction n'évolue plus.

A partir de 50 gr de dibromocyclopentène, après extraction à l'éther faite en continu sur la solution alcaline, nous n'avons jamais obtenu plus qu'un gramme de produit brut d'hydrolyse; cela fait environ un rendement 4 à 5% en produit brut en supposant que les atomes de brome soient remplacés par des hydroxyles.

Cette expérience a été répétée plusieurs fois avec le Cis 3,5 Dibromocyclopentène, ou avec le trans. Le produit brut d'hydrolyse présente à l'infra-rouge des bandes OH et C=O. Après hydrogénation catalytique sur Ni de Raney, dans l'acétate d'éthyle, nous avons pu mettre en évidence la cyclopentanone seulement par sa bande d'absorption en ultra-violet.

On observe toujours formation d'une abondante masse de goudrons.

b) Solvolyse dans l'eau-dioxanne du Cis 3,5 dibromocyclopentène

20 grammes de dibromures dissous dans 500 cm^3 d'eau-dioxanne 50 % sont abandonnés à température ordinaire pendant une semaine. Après extraction à l'éther de la phase organique, on chasse le dioxanne sous vide. On obtient un résidu qui présente à l'infra-rouge des bandes OH et C=O. Cette fraction nous paraissait identique à celle obtenue par hydrolyse alcaline. Nous ne l'avons pas étudiée davantage. Le rendement en produit brut est inférieur à 5 %.

c) Solvolyse par l'eau acide formique du 3,5 dichlorocyclopentène

Nous avons pris l'acide formique comme solvant, son pouvoir ionisant important pouvant favoriser la première étape de la solvolyse : la dissociation en paires d'ions. L'inconvénient de ce solvant est qu'il peut donner un diformiate du cyclopentène diol obtenu par solvolyse.

Nous avons dissous 10 gr de dichlorocyclopentène dans 75 cm^3 d'acide formique à 5% d'eau et avons porté à l'ébullition pendant 2 heures. On observe la formation de polymères qui précipitent. On filtre après avoir refroidi et on chasse l'acide formique sous vide.

Il reste alors un résidu rouge impossible à distiller. Il présente à l'infra-rouge une bande C=O intense et une bande de fréquence éthylénique.

2°) Alcoolyse

a) Ethanol sur Cis 3,5 dibromocyclopentène

On dissout 15 gr de dibromocyclopentène dans 1/2 litre d'alcool absolu et on abandonne à température ordinaire pendant 10 jours. On peut suivre l'évolution de la réaction en traçant un polarogramme de temps en temps. On garde la solution sous atmosphère d'azote.

Nous n'avons pas essayé d'isoler les diethoxycyclopentènes formés, mais avons fait immédiatement une hydrogénation catalytique sur Nickel de Raney pour aboutir aux diethoxycyclopentanes.

On obtient ainsi un mélange de deux isomères avec un rendement de 5 % par rapport aux bromures de départ.

Tableau I

- Peb = 32-35°C 2 mm Hg
- Analyse

Théorie	Trouvé
C = 68,31	C = 68,67
H = 11,47	H = 11,65

- Infra-rouge

Fréquence des bandes d'éther-oxydes

1080 cm^{-1}

1120 cm^{-1}

b) Méthanol sur les dibromocyclopentènes

α) Obtention du diméthoxycyclopentène

On prend le méthanol anhydre comme solvant, ce qui constitue un large excès de réactif. La réaction est conduite sous atmosphère d'azote :

on débarrasse l'azote de toute trace d'oxygène par barbotage dans du pyrogallol puis on dessèche le courant gazeux, par SO_4H_2 et de l'actigel. Nous avons ajouté un peu d'hydroquinone. Enfin nous avons préservé le mélange réactionnel de la lumière qui entraîne une décomposition rapide du dibromure.

Le dibromocyclopentène est ajouté par parties aliquotes de 6 grammes, à raison d'une partie par jour pendant 10 jours. Nous avons ainsi traité 60 grammes de Cis 3,5 dibromocyclopentène dans 1 litre de méthanol. Dans les mêmes conditions nous avons réalisé la même réaction à partir de 50 gr. de trans 3,5 dibromocyclopentène.

Une fois la réaction terminée le méthanol est séparé par distillation lente, d'abord en chauffant, puis quand le produit devient visqueux, en évaporant sous vide.

Une première distillation rapide permet de séparer une fraction bouillant à 70°/20 mmHg d'une masse goudronneuse. Ces goudrons sont soumis à une extraction à l'éther ce qui permet d'obtenir une nouvelle fraction, colorée en jaune bouillant à 70°C/20 mmHg.

Ces deux fractions mélangées sont distillées soigneusement : on obtient 19 gr. d'une fraction : PEb = 70-72°C/20 mm Hg Rdt = 60% constitué par du dimethoxycyclopentène pratiquement pur.

Tableau II

Constantes

Eb_{20} = 70-72°C

n_D^{22} = 1,447

d_4^{22} = 0,9575

$RM_{trouvé}$ = 35,64

$RM_{calculé}$ = 35,61 pour MeO⬠OMe

Analyse

trouvé	Théorie pour MeO⬠OMe
C = 62,82	C = 65,69
H = 9,14	H = 9,44
O = "	O = 24,97

Tableau II (suite)

Infra-rouge

Fréquence cm^{-1}	Indications
1015 1030 1190	Caractéristique éther-Oxyde

Raman

Les mêmes bandes, plus une à 1624 cm^{-1} correspondent à la double liaison.

β) Obtention du dimethoxycyclopentane

A partir de 5 gr de dimethoxycyclopentène (soit $3,9.10^{-2}$ M), nous avons fait une hydrogénation catalytique sur Nickel de Raney dans l'acétate d'éthyle comme solvant. Le volume d'hydrogène absorbé est : 820 ml (soit : $3,7.10^{-2}$ mole). Après une distillation soignée on obtient 3 grammes de diméthoxycyclopentane pratiquement pur :

Eb = 72°-74°C/15 mmHg

Rdt = 60%

Tableau III

Constantes

Eb = 72°-74°C 15 mmHg

n_D^{22} = 1,428

d_4^{22} = 0,9367

Réfraction moléculaire | trouvée $C_7H_{14}O_2$ = 35,76

calculée pour MeO OMe = 35,84

Infra-rouge

Fréquence cm^{-1}	Indications
987 1095 1122 1212	éther-oxyde

Tableau III (suite)

Analyse élémentaire

Trouvé	théorique
C = 64,58	64,74
H = 10,84	10,48
O = 24,58	24,64

c) Méthanol sur le dichlorocyclopentène

On dissout 43 gr. de dichlorocyclopentène dans 800 ml de méthanol anhydre et on chauffe à reflux pendant 3 heures dans un ballon à trois cols. On fait barboter dans la solution un courant d'azote finement divisé et préalablement desséché. On réalise la réaction en présence de traces d'hydroquinone.

Quand la réaction est terminée on distille lentement le méthanol. Puis on distille rapidement le diméthoxycyclopentène; il reste des goudrons que l'on extrait à l'éther; de cette phase éthérée on retire encore une fraction de diméthoxycyclopentène que l'on mélange à la précédente. On obtient ainsi 24 gr. de diméthoxycyclopentène pratiquement pur $Eb_{12\ mm}$ = 45°C-47°C Rdt 60 %.

Tableau IV

Constantes

$Eb_{12\ mm}$ = 46-47°C

Infra-rouge

Fréquence cm^{-1}	Indications
1015	éther-oxyde
1090	
1190	
1595	Double liaison

Analyse

Théorie pour Trouvé

C = 65,59	C = 62,0
H = 9,44	H = 9,19
O = 24,97	O = 25,33

3°) Action des acétates et de l'acide acétique

a) Acétate de potassium

A 20 gr. de dichlorocyclopentène dans 75 cm^3 d'acide acétique glacial on ajoute de l'acétate de potassium fraichement fondu et finement broyé. On met 25% d'excès d'acétate de potassium. On chauffe sous reflux pendant 14 heures. On obtient ainsi, après extraction à l'éther et lavage à l'eau, 10 gr. d'un produit incolore $Eb_{0,2}$ =65-66°C. Rdt = 37% qui est un mélange de diacétate de cyclopentène diol, identique à celui obtenu par BLOMQUIST (24) à partir des dibromures.

Tableau V

Constantes

	Trouvées	selon BLOMQUIST
Eb	65-67 $_{0,2\ mm}$	87-88°C 5 m
d_{15}^{16}	1,1491	1,151
n_D	1,462 (15°)	1,465 (20°)

réfraction moléculaire | trouvée pour $C_9H_{12}O_4$ RM = 44,07

calculée pour CH_3COO $OOCCH_3$ RM = 44,22

Infra-rouge

Fréquence cm^{-1}	Indications
1230 - 1232	Caractéristique des acétates
1600 - 1620	Double liaison éthylénique (apparait mieux en Raman)
1740	Carbonyle

Analyse

Trouvé	Théorique
C = 58,48	C = 58,69
H = 6,69	H = 6,57
O = 34,09	O = 34,74

b) Acétate d'argent

On dissout 5 gr. de dichlorocyclopentène dans 50 cm3 d'acide acétique glacial et on ajoute 25 gr. d'acétate d'argent par parties aliquotesde

5 gr. On maintient le mélange réactionnel à température ordinaire. Après addition complète de l'acétate, nous avons agité pendant 1 semaine. Ensuite on sépare le chlorure d'argent par filtration; on chasse l'acide acétique du filtrat, sous vide, et on distille le résidu sous le vide de la trompe à eau. On obtient :

- Une première fraction à 75°C/15 mm
  C'est le dichlorocyclopentène non altéré : 50% (2,5 gr)
- Une seconde fraction à 104°C/15 mmHg de 1,4 gr. Rdt : 20 %
  C'est le diacétate identique à celui que BLOMQUIST a obtenu dans les mêmes conditions à partir du trans 3,5 dibromocyclopentène. On identifie cette diacétine par son spectre I.R. et son chromatogramme en phase gazeuse.

c) Acide acétique

Dans 75 cm3 d'acide acétique glacial on dissout 10 gr. de dichlorocyclopentène; on porte le mélange à l'ébullition sous reflux pendant 8 h. Puis on chasse l'acide acétique sousvide et on distille sous le vide de la trompe à eau. En tête on récupère 40 % de dichlorocyclopentène qui n'a pas réagi. Ensuite une fraction à 100-104°C 15 mmHg identique à la fraction obtenuedans la précédente opération. On obtient 6 gr. de cette diacétine Rdt : 50% par rapport au dichlorure consommé. Cette diacétine est identifiée par son spectre infra-rouge et son chromatogramme en phase gazeuse.

4°) Action du Benzoate d'argent

On dissout 5 gr. de dichlorocyclopentène dans 100 cm3 de benzène sec; on ajoute 13 gr. de benzoate d'argent en agitant continuellement la solution. On porte l'ensemble à l'ébullition pendant deux heures sur bain marie Après refroidissement on essore le chlorure d'argent formé et l'excès de benzoate d'argent. Le filtrat coloré en brun est abandonné à la glacière pendant 48 heures.

On observe alors un dépôt de cristaux au fond du ballon; ces cristaux essorés fondent à 115°C. Recristallisés une fois dans le méthanol ils fondent à 119°-120°C.

On précipite d'autres cristaux du résidu huileux brunâtre par addition de méthanol. Ces cristaux essorés, recristallisés dans le méthanol fondent à 120°C (microscope).

Une fraction purifiée par ébullition sur charbon actif dans le méthanol pendant 1 minute laisse déposer des cristaux dont le point de fusion est 121°C (au microscope). Il s'agit là du dibenzoate du cyclopentène diol 3,5 signalé par GAONI.

Nous avons obtenu 3,5 gr. de dibenzoate; Rdt = 30%

Tableau VI

Constantes

PF = 121°C (microscope)

Infra-rouge

Fréquence cm^{-1}	Indications
1110 cm^{-1}	Caractéristique des benzoates
1270 cm^{-1}	
1600 et 1620	Groupe $\bigcirc$ et C=C
1705 cm^{-1}	Bande carbonyle d'ester

Analyse

	Trouvé	Théorique
C % =	71,76	74,01
H % =	4,88	5,23
O % =	20,54	20,76

Chapitre III - Action des Organomagnésiens

1°) Bromure d'éthyl magnésium sur dibromocyclopentène

Nous avons ajouté lentement une solution 5.10^{-2} M de cis 3,5 dibromocyclopentène dans l'éther anhydre au bromure d'éthyl magnésium, évitant ainsi que le dibromure soit jamais en excès, ce qui pourrait entraîner une réaction secondaire de polymérisation. Le milieu réactionnel a été maintenu à-25°C tout au long de l'addition du dibromocyclopentène; ensuite nous avons placé le mélange à la glacière et l'y avons abandonné pendant une semaine. Nous avions préparé le bromure d'éthyle magnésium en solution diluée dans l'éther anhydre; puis avions transvasé cette solution dans le tricol devant servir à la réaction sur le dibromure, à l'aide d'une seringue. Cela permettait d'éliminer toute trace de magnésium susceptible de réduire le dibromocyclopentène en cyclopentadiène. Enfin toutes ces opérations ont été conduites sous atmosphère d'azote.

Nous avons réalisé cette réaction dans une deuxième expérience en faisant tomber la solution de bromure d'éthyl magnésium dans le dibromocyclopentène.

Dans les deux cas, les résultats sont analogues; on obtient :

a) une masse goudronneuse importante

b) un liquide bouillant à 51-52°C/1 5 mm et qui est probablement l'éthyl-3 brome-4 cyclopentène 1,2. Le rendement est d'environ 10% par rapport au bromure de départ.

2°) Bromure d'éthyl magnésium sur le dichlorocyclopentène

a) Le détail expérimental est identique à celui décrit dans le paragraphe ci-dessus. A une solution environ $\frac{M}{5}$ de dichlorocyclopentène dans l'éther anhydre, on ajoute lentement le bromure d'éthyl magnésium en solution dans l'éther; on maintient la température à -15°C. Ensuite on abandonne le mélange réactionnel à température ordinaire pendant 48 heures.

On retrouve 50% du dic hlorure n'ayant pas réagi; on met en évidence le cyclopentadiène par son spectre ultra-violet.

b) Nous avons repris la réaction en faisant tomber le dichlorocyclopentène (solution molaire dans l'éther) dans une solution de bromure d'éthyl magnésium. Nous avons laissé séjourner pendant 72 heures à température ordinaire.

On observe la présence de cyclopentadiène par son spectre ultraviolet. Nous n'avons pas réussi à identifier les fractions liquides.

3°) Bromure de phényl magnésium sur le dichlorocyclopentène

Nous avons préparé le bromure de phényl magnésium dans l'éther anhydre puis l'avons siphoné dans un tricol contenant une solution éthérée de dichlorocyclopentène ($\frac{M}{5}$). Nous n'avons observé aucun échauffement. Nous avons abandonné le mélange à 0° ordinaire pendant 72 heures.

Avant de faire réagir le bromure de phényl magnésium sur le dichlorocyclopentène, nous avons fait un prélèvement de 30 ml (1/20 du volume total) qui hydrolysé immédiatement permet de déterminer le taux de la réaction de WURTZ.

La réaction de WURTZ seule devrait fournir 3 gr. de diphényle. Nous avons obtenu 17 gr. (PF = 69°C) provenant de la réaction anormale du bromure de phényl magnésium sur le dichlorocyclopentène : c'est que 30 % de la réaction au moins provoque une réduction du dichlorocyclopentène en cyclopentadiène.

Nous avons échoué dans l'isolement des produits de synthèse.

o o
o

C O N C L U S I O N

Notre étude a porté sur quelques halogénures de type allylique :

1) les trois dibromocyclopentènes isomères que nous avons obtenus selon les indications de la littérature.

2) le trans 3,5 dichlorocyclopentène, inconnu jusqu'alors; nous l'avons préparé par addition de chlore sur le cyclopentadiène, et avons déterminé sa structure par coupure oxydante et identification de l'acide formé.

Ces quatre halogénures ont un comportement identique en polarographie:ils se réduisent, par action de deux électrons et libération de deux ions halogénures, au stade de cyclopentadiène. Avec les bromures on observe en outre un phénomène chimique : la réduction directe, par le métal de la cathode, à l'état de cyclopentadiène.

Nous avons étudié sommairement la solvolyse de ces halogénures : par l'eau (solvant Eau-dioxanne) et par l'alcool absolu. On observe bien toujours une réaction du premier ordre : dans le cas de l'hydrolyse, la vitesse est indépendante du pH pour toutes les valeurs $p_H < 12$, pour un halogénure donné. Quand les deux halogènes sont en position trans par rapport au plan du cycle, on note une augmentation de la vitesse de solvolyse; cela pourrait être l'indication que la réaction se fait avec participation du groupe voisin. Cependant on ne peut tirer de conclusion tout à fait certaine de cette étude cinétique, car nous n'avons pas réussi à isoler les produits de réaction.

Nous avons préparé, par réaction de double échange sur les dihalocyclopentènes.

- les diméthoxycyclopentènes qui n'étaient pas connus jusqu'alors; identifiés par leur spectre infra-rouge, leur analyse, et leur réfraction moléculaire; la chromatographie en phase vapeur montre qu'il s'agit d'un mélange d'isomères.

- les diacétates et dibenzoates de cyclopentène diol, identifiés avec les données de la littérature.

Les dihalocyclopentènes se sont avérés être très fragiles en présence de réactifs basiques; aussi avons nous toujours essayé de réaliser les réactions de double échange dans des conditions solvolytiques, en milieu neutre ou faiblement acide.

Par action des organomagnésiens sur les dibromocyclopentènes nous n'avons pas pu augmenter les rendements signalés dans la littérature. Nous avons observé que les réactifs de Grignard réduisent le dichlorocyclopentène à l'état de cyclopentadiène. Nous avons échoué dans l'isolement des produits de synthèse.

En définitive, le caractère dominant des dihalocyclopentènesest leur grande réactivité vis-à-vis des réactifs nucléophiles, et la facilité qu'il y a de les réduire au stade du cyclopentadiène. Dans toutes ces réactions les deux halogènes sont extrêmement solidaires l'un de l'autre.

o o
o

B I B L I O G R A P H I E

1 - KIRRMANN et POURRAT,
Bull. Soc. Chim. [5] 15 p. 745 (1948).

2 - KIRRMANN, POURRAT, SMITZ et SAITO,
Bull. Soc. Chim. [5] 19 p. 502 (1952).

3 - KIRRMANN et SAITO,
Bull. Soc. Chim. [5] 19 p. 515 (1952).

4 - KIRRMANN et Mme KLEINE-PETER,
Bull. Soc. Chim. 1957 p. 894.

5 - KRAEMER et SPILKER,
Berichte 29 (1896) p. 552.

6 - THIELE,
Ann, 314 (1900) p. 296.

7 - YOUNG, HALL et WINSTEIN,
J.A.C.S. 78 (1956) p. 4338.

8 - FARMER et SCOTT,
J.C.S. (1929) p. 172.

9 - NOLLER et ADAMS,
J.A.C.S. 48 (1926) p. 2444.

10 - INGOLD,
J.C.S. (1921) p. 305.

11 - FARMER et INGOLD,
J.C.S. (1921) p. 2001.

12 - P. DELAHAY,
New Instrumental Méthods in Electrochemistry (1954) p. 35.

13 - STASKELBERG,
Z. Elek 53 (1949) p. 118

14 - PREVOST et SOUCHAY,
Bull. Soc. Chim. 18 (1951) 714.

15 - COSTA,
Contributi teorici e sperimentali di Polarografia (1951)p.133.

16 - KOLTHOFF et LINGANE,
Polarography (1952).

17 - ROSENTHAL, HAYES, MARTIN et ELVING,
J.A.C.S. 80 (1958) p. 3050.

18 - Micheline KLEINE-PETER,
Thèse Ingénieur-Docteur Strasbourg (1956).

19 - KOLTHOFF et MILLER,
J.A.C.S. 63 (1941) p. 2732.

20 - FEDERLIN,
Thèse Strasbourg (1954).

21 - KOLTHOFF et COEZEE,
J.A.C.S. 79 (1957) p. 870.

22 - DE PUY et EILERS,
J.O.C. 24 (1959) p. 1380.

23 - PREVOST,
Bull. Soc. Chim. [5] 11 (1944) p. 218.

24 - BLOMQUIST et MAYES,
J.O.C. 10 (1945) p. 134.

25 - OWEN et SMITH,
J.C.S. (1952) p. 4043.

26 - GAONI,
Thèse d'Etat Paris (1958).

27 - RIED et YOST,
J.A.C.S. 72 (1950) p. 1807.

28 - BARBER et ENGLISH,
J.A.C.S. 73 (1951) p. 746.

29 - ZURHOFFEN, BOLLERMANN et RHEINFELD,
Chem. Ber. 82 (1949) p. 313.

30 - LEVINA, SKAVARCHENKO, KAGAN et TRESCHEVA,
Zhin in Obsche 19 (1949) p. 62.

31 - VALETTE,
Annales de chimie [12] 3 (1948) p. 644.

32 - COPE, ESTES, EMERY et HAVEN,
J.A.C.S. 73 (1951) p. 1199.

33 - BAILEY,
J.O.C. 22 (1957) p. 1548.

34 - MEITES,
Polarographic Techniques, Interscience, New-York (1955).

35 - KIRRMANN et HAAS,
Comptes Rendus (1960) p. 1492 T. 250.

36 - FRIEDMAN et CARPENTER,
J.A.C.S. 61 (1939) p. 1745.

37 - Kurt ALDER et Franz HEINZ FLOCK,
Ber. 83 p. 1732 (1956).

38 - C. GEORGOULIS,
Thèse (1960) Paris.

39 - LESPIEAU et GARREAU,
Comptes Rendus Fr. (1920) p. 111, 171.

40 - S. DAVID, G. DUPONT et C. PAQUOT,
Bull. Soc. Chim. Fr. [5] 11, p. 561 (1944)

41 - ALIRED SOMMENBERG et WINSTEIN,
J.O.C. 25 p.26 (1960).

42 - WINSTEIN et LUCAS,
J.A.C.S. 61 p. 2845 (1939).

43 - GOULD,
Mechanism and Structure in Organic Chemistry.

o o
o

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"Polarographie en solvants organiques"

Vu et approuvé :

Paris, le 3 Novembre 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu
et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PERMIS D'IMPRIMER

Doctorat INGÉNIEUR-DOCTEUR

Thèse de /

Nom TAILLY

Prénoms François, Emile

Date et lieu de naissance 13 février 1935

à GOLBEY (Vosges)

SUJETS :

1re Thèse : "CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DE CERTAINS HALOGÉNURES DE TYPE ALLYLIQUE".

2e Thèse : (Propositions données par la Faculté)

"POLAROGRAPHIE EN SOLVANTS ORGANIQUES".

Vu et Approuvé :

Paris, le 3 Novembre 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

VU
et PERMIS D'IMPRIMER
LE RECTEUR
DE L'ACADÉMIE DE PARIS
Le Vice-Président du Conseil de l'Université de Paris

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DES SCIENCES